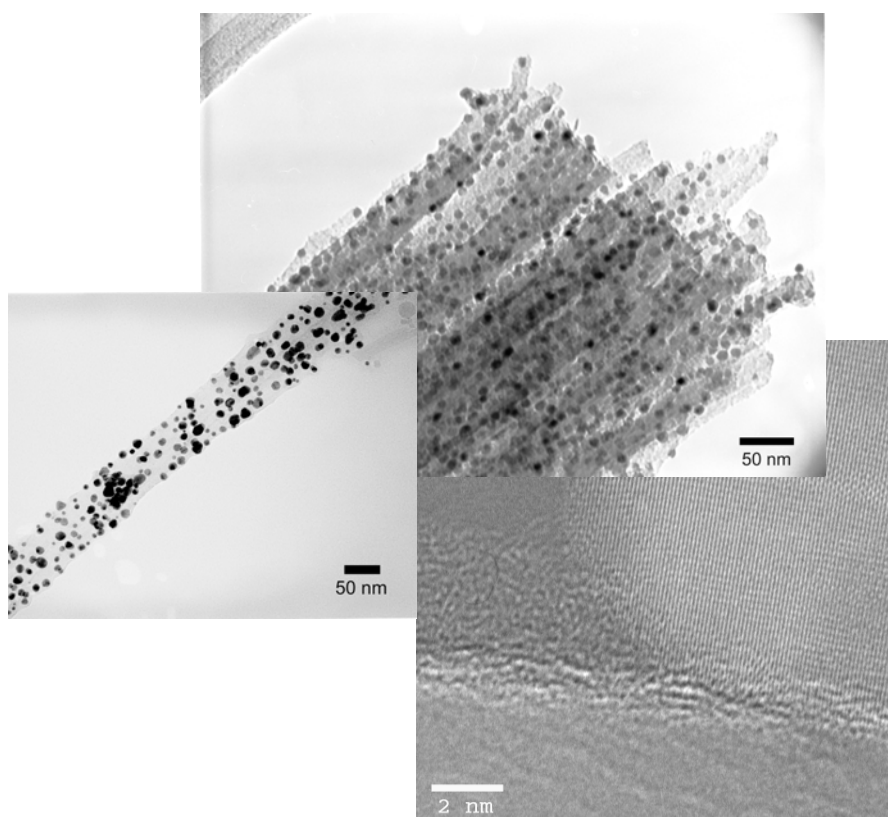




CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS
UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID



OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SOPORTADAS O EMBEBIDAS EN MATRICES OXÍDICAS: ALÚMINA – SEPIOLITA



Memoria para optar al grado de
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

ANTONIO ESTEBAN CUBILLO

Directores:

JOSÉ SERAFÍN MOYA CORRAL
CARLOS PECHARROMÁN GARCÍA

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid
Madrid 2007

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

**OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS
METÁLICAS SOPORTADAS O EMBEBIDAS
EN MATRICES OXÍDICAS:
ALÚMINA – SEPIOLITA**

Memoria presentada por

ANTONIO ESTEBAN CUBILLO

Para optar al grado de

DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS

Directores:

**JOSÉ SERAFÍN MOYA CORRAL
CARLOS PECHARROMÁN GARCÍA**

INSTITUTO DE CIENCIA DE MATERIALES DE MADRID
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

MADRID 2007

A Miriam, a mis padres,
a mis hermanos y a mi sobrino,
vosotros hacéis que todo el esfuerzo valga la pena.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Materiales Particulados del Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC), bajo la dirección de los Dres. J. Serafín Moya Corral y Carlos Pecharromán García.

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento a mis directores de tesis, al Prof. J. Serafín Moya por darme la oportunidad de realizar esta tesis doctoral y por su dedicación, y al Dr. Carlos Pecharromán por su orientación, por sus conversaciones y por su ayuda para responder todas esas preguntas difíciles.

Quiero agradecerle también al Prof. Vicente Fernández la oportunidad de iniciarme en la carrera científica.

Agradecer a la Dra. María José Camazón, del Departamento de Química Inorgánica de la UAM, la tutela de esta tesis.

Al Dr. Joaquín Requena, por su ayuda en los inicios de esta tesis.

Quiero dar las gracias especialmente a mis compañeros, al Dr. Marcos Díaz por su amistad y por su ayuda para resolver todos esos problemas que surgen durante la tesis, al Dr. José Bartolomé por sus comentarios, por su ayuda y sus discusiones sobre ciencia y demás temas, a la Dra. Sonia López por su apoyo, a la Dra. Fátima Esteban por su amistad y por toda la ayuda que me ofreció cuando comencé a trabajar en el Instituto, y a Teresa Rodríguez, Carlos Gutiérrez, Gustavo Mata y a Juan Ignacio Beltrán por compartir conmigo tantos buenos momentos a lo largo de esta tesis.

A Raúl Pina, por haberme ofrecido toda su amistad y su apoyo incondicional durante tantos años.

También quiero agradecerle a la Dra. María del Puerto Morales su colaboración y ayuda en el estudio de las propiedades magnéticas de los materiales, y por las medidas de VSM de las muestras presentadas en la tesis; a Fernando Pigazo y Alejandro Gómez por su ayuda para resolver los problemas de magnetismo.

Al Dr. Ramón Torrecillas, al Dr. Luis Antonio Díaz del Instituto Nacional del Carbón de Oviedo y a su grupo, por su ayuda en el estudio de las alúminas.

Al Dr. Francisco Guitián del Instituto de Cerámica de Galicia y a su grupo, por la preparación de microláminas para realizar las medidas ópticas.

A Pilar Herrero, responsable del microscopio electrónico de transmisión del ICM, a Francisco Javier Ibarra por enseñarme a manejar el equipo, a Rafael Roperio por el revelado de las micrografías de TEM y al Dr. Juan Luis Baldonado del Centro de Microscopía “Luis Bru”, por su rápida disposición para mirar las muestras por microscopía de transmisión o barrido.

Al Dr. José Francisco Marco del Instituto RocaSolano, por su gran trabajo en las medidas de espectroscopia Mössbauer presentadas en esta tesis y por aportar su experiencia en la discusión de las mismas.

A la Dra. Rosa Rojas, por las medidas de ATD y TG presentadas en la memoria.

A la Dra. Isabel Montero por realizar las medidas de XPS y por su ayuda en su interpretación.

Al Prof. Jesús Sanz y a la Dra. Isabel Sobrados por realizar las medidas de RMN.

A María Ángeles Muro y a Rebeca Amaro por las medidas de espectroscopia IR de las muestras.

A la Dra. María Ángeles Martín por las medidas de superficie específica.

Al Dr. Ricardo Jiménez, del Departamento de Ferroelectricos, por realizar la deposición de los electrodos en los sensores de humedad.

A la Dr. Maria Flora Barba por la realización de los análisis químicos de las muestras de esta tesis.

Quisiera agradecer a la empresa TOLSA en general, y a Julio Santarén, Eduardo Aguilar y su grupo de Investigación y Desarrollo en particular, por el trato tan amable que han tenido y por el suministro de lo más importante de esta tesis, el material de partida, la sepiolita.

Gracias también al personal de apoyo del Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid por hacernos más fácil el trabajo a todos, y a todas esas personas que trabajan en el centro y que comparten su amabilidad y su simpatía en los pasillos (Crespillo, Pilar, Pedro, Kamel, Isabel, Rocio, Idoia, Rosario, Fernando, Carlos, Raquel,...).

Por último, quiero agradecerse de manera especial a las personas que siempre están ahí, mi familia.

A esas personas que te encuentras a lo largo de tu vida y que llegan a formar una parte importante de ella, a Jesús, Nani y las mellizas Lidia y Esther, a José, Chus y Álvaro, a Pepe y

Leticia, y a David y Bea, por su amistad, su apoyo y por tantos ratos que hemos compartido juntos y que me habéis hecho tan agradables.

También quiero mostrar mi más profundo agradecimiento a Mari, Pablo, Ruth y Pablo. Gracias por todo el cariño con el que me habéis acogido.

Finalmente, quiero agradecerles a mis padres, Beatriz y Antonio, todos los esfuerzos y sacrificios que habéis realizado durante tantos años. Gracias por vuestro cariño. A mis hermanos, Ana, Paloma y Sergio, por vuestro cariño y por compartir tantas experiencias conmigo. A mis cuñados, Pablo y Juan Carlos, por vuestra amistad y vuestra disposición para hacer cualquier cosa. A mi sobrino, Izan, por ser capaz de arrancarme una sonrisa y contagiarme su alegría.

Gracias a todos vosotros y sobre todo, gracias a ti, Miriam, por estar en todo momento apoyándome, por saber poner la calma que tantas veces necesito, por tener la facilidad de convertir un mal momento en una sonrisa, por tu cariño, tu comprensión y por compartir tu vida conmigo.

Gracias.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN	3
1.1.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS.....	7
1.1.2 APLICACIONES.....	9
1.1.3 SISTEMAS COMPUESTOS DE NANOPARTÍCULAS EN MICROPARTÍCULAS (MICRO-NANO).....	13
1.1.3.1. Alúminas	14
1.1.3.2. Silicatos.....	15
1.1.3.2.1. <i>Sepiolita como mineral</i>	20
1.2. OBJETIVOS.....	23
BIBLIOGRAFÍA.....	24

CAPÍTULO 2. TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X	35
2.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)	35
2.3. ANÁLISIS QUÍMICO	35
2.4. SUPERFICIE ESPECÍFICA	36
2.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS).....	37
2.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR).....	37
2.7. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE.....	37
2.8. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR.	38
2.9. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	39
2.10. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	40
2.10.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)	40
2.11. MEDIDAS MAGNÉTICAS.....	41
2.11.1. MEDIDA DEL CICLO DE HISTÉRESIS	41
2.11.2. CURVAS ZFC/FC.....	42
BIBLIOGRAFÍA.....	43

II

CAPÍTULO 3. SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOPORTADAS EN MATRICES DE ALÚMINA

3.1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LAS DIFERENTES FASES DE LA ALÚMINA	47
3.1.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA.....	52
3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$	54
3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS	54
3.3.1. ESTUDIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X.....	54
3.3.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)	56
3.3.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	57
3.4. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS	62
BIBLIOGRAFÍA.....	64

CAPÍTULO 4. MÉTODOS DE SÍNTESIS DE MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS BASADOS EN UNA MATRIZ DE SEPIOLITA

4.1 MATERIALES DE PARTIDA.....	69
4.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS SEPIOLITA/METAL	73
BIBLIOGRAFÍA.....	75

CAPÍTULO 5. MODELO DE FORMACIÓN DE NANOPARTÍCULAS EN UNA MATRIZ DE SEPIOLITA

5.1. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE PREPARACIÓN	79
5.1.1. ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA.....	79
5.1.1.1. Estudio mediante difracción de rayos X y BET de las muestras lixiviadas	80
5.1.1.2. Estudio mediante espectroscopia IR de las muestras lixiviadas..	81
5.1.1.3. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)...	85

5.1.2. INCORPORACIÓN DEL METAL A LA ESTRUCTURA.....	86
5.1.2.1. Análisis químico y medida de BET de las muestras.....	86
5.1.2.2. Estudio mediante difracción de rayos X de las muestras	89
5.1.2.3. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)...	93
5.1.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN	
EN EL FILOSILICATO	95
5.1.3.1. Obtención de nanopartículas metálicas a partir del precursor de sepiolita.....	96
5.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL.....	101
5.3. ESTUDIO DEL ENTORNO QUÍMICO	109
5.3.1. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN	
DE RAYOS X (XPS).....	109
5.3.2. ESTUDIO MEDIANTE RMN	112
5.3.3. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER.....	114
5.4. MECANISMO QUE INTERVIENE EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN	
DE LAS NANOPARTÍCULAS	129
5.5. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS	
FRENTE A LA OXIDACIÓN	135
BIBLIOGRAFÍA.....	137

CAPÍTULO 6. PROPIEDADES FUNCIONALES Y APLICACIONES

6.1. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS ..	143
6.1.1. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LAS PROPIEDADES	
ÓPTICAS DE LOS MATERIALES.....	146
6.1.2. MEDIDAS DE REFLECTANCIA.....	147
6.1.2.1. Nanopartículas de plata soportadas en alúmina.....	147
6.1.2.2. Nanopartículas de oro, plata y cobre en sepiolita.....	151
6.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS COMPUESTOS	
SEPIOLITA-METAL.....	155

IV

6.2.1. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA	158
6.2.1.1. Medidas de ciclos de histéresis.....	158
6.2.1.1.1. <i>Nanopartículas metálicas de Ni</i>	158
6.2.1.1.2. <i>Nanopartículas metálicas de Co</i>	167
6.2.1.1.3. <i>Nanopartículas metálicas de Fe</i>	183
6.2.1.1.1. <i>Nanopartículas metálicas de FeCo</i>	193
6.2.1.2. Curvas ZFC-FC.....	196
6.2.2. INGENIERÍA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	203
6.3. PROPIEDADES BIOCIDAS DE LOS COMPUESTOS	
SEPIOLITA-METAL	205
6.3.1. MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA.....	205
6.3.1.1. Ensayo para medir la actividad y eficacia antimicrobial	206
6.3.1.2. Método de agitación rápida (“Shake Flash Method”)	208
BIBLIOGRAFÍA.....	211

CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES

7.1. CONCLUSIONES	219
-------------------------	-----

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA	225
---	-----

ANEXO

ANEXO I. PRECIPITACIÓN DE PARTÍCULAS EN VÍA HÚMEDA	229
A1.1. PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE PARTÍCULAS EN VÍA HÚMEDA	229
ANEXO II. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS MATERIALES	235
A2.1. MATERIALES MAGNÉTICOS.....	235
A2.1.2. Diamagnetismo.....	236
A2.1.3. Paramagnetismo	236
A2.1.4. Ferromagnetismo	237
A2.1.5. Antiferromagnetismo	239
A2.1.6. Ferrimagnetismo	239
A2.1.7. Superparamagnetismo	240

A2.1.8. Anisotropía de canje	240
ANEXO III. ESTUDIO DE ALGUNAS DE LAS APLICACIONES DE LAS MUESTRAS	245
A3.1. PROPIEDADES DE LA SEPIOLITA-ÓXIDO DE HIERRO COMO SENSOR DE HUMEDAD	245
A3.1.1. Medidas de resistencia	246
A3.2. SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS SEPIOLITA-NANOMETAL MEDIANTE PLASMA (SPS)	251
BIBLIOGRAFÍA.....	255

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

1.1. INTRODUCCIÓN

Frecuentemente, la medición del desarrollo de una civilización se ha asociado a las obras monumentales que ha producido. Sin embargo, un índice más fiable para medir el nivel de desarrollo tecnológico alcanzado, es el grado de miniaturización que presentan las herramientas o útiles creados por los artesanos y/o ingenieros. En este sentido, a medida que los requerimientos han ido aumentando en complejidad, ha sido necesaria la elaboración de materiales más específicos para cada necesidad. A la hora de diseñar cualquier dispositivo, la reducción de su tamaño conlleva importantes ventajas tales como la disminución del precio, aumento de la fiabilidad, reproducibilidad y eficacia. Esta evolución hacia lo más pequeño se ha visto acelerada con el desarrollo de la industria electrónica, caracterizada por la famosa ley de Moore (1965). De hecho, el Físico Richard Feynman avanzó en 1959, durante su magistral conferencia¹ “hay un montón de sitio al fondo”, que la única manera de mantener el desarrollo técnico – industrial era mediante el desarrollo de tecnologías que pudieran trabajar en el rango del nanómetro (10^{-9} nm), es decir, justo uno o dos ordenes de magnitud por encima de las dimensiones atómicas (*Fig. 1.1*).

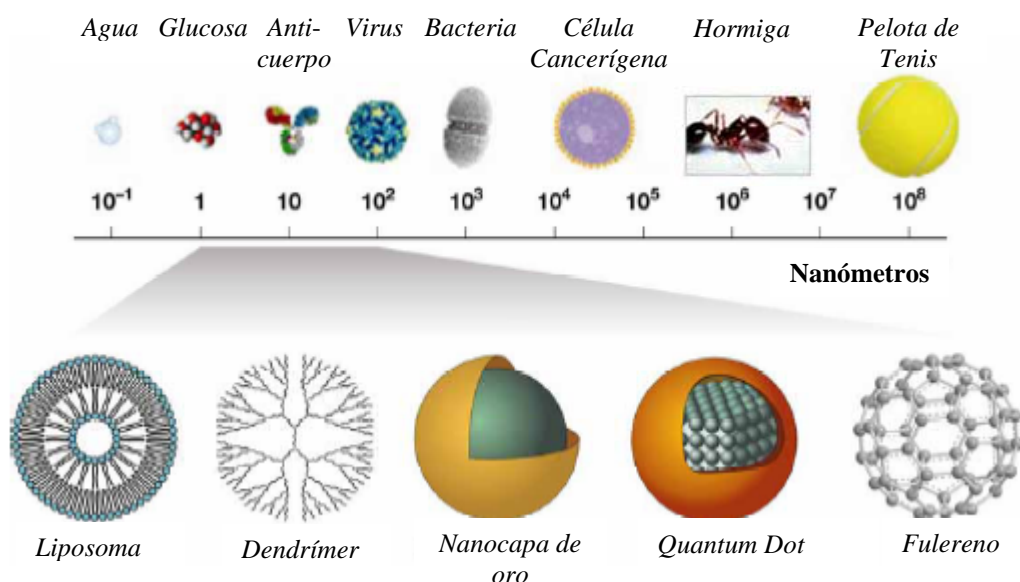


Figura 1.1. Ejemplos de sistemas en la escala nanométrica.

Sin embargo, no ha sido hasta el desarrollo de técnicas experimentales tales como la Microscopía Tnel de Barrido (STM) o de Fuerza Atómica (AFM) en los años

80 cuando ha sido posible comenzar a observar estos materiales y posteriormente, controlar la materia a esta escala para explotar sus propiedades. De este modo, en esta última década y debido a este avance en las técnicas y el diseño de nuevos métodos de obtención de nanopartículas, estos sistemas están empezando a formar parte de productos comerciales como por ejemplo en raquetas de tenis, coches de fórmula 1, bicicletas, motocicletas, cohetes o aviones más ligeros y rígidos compuestos de nanotubos de carbono o en cosméticos que contienen nanopartículas que facilitan su absorción. En este sentido, el desarrollo de la nanotecnología o de los materiales comprendidos entre 1 y 100 nm, ha supuesto un punto de inflexión en el avance de nuevos materiales, como consecuencia de las nuevas propiedades que presentan. Hoy en día existen cerca de 3 mil productos generados con nanotecnología, la mayoría de ellos para usos industriales, aunque los mayores esfuerzos se dirigen hacia el campo de la medicina y la biología². El impacto de estos materiales en la sociedad de nuestros días se ve reflejado en el elevado número de laboratorios que existen actualmente dedicados a este campo así como en las fuertes y crecientes inversiones económicas (más de 2000 millones de euros en los últimos cuatro años) que están realizando los países, destinadas a su desarrollo³. Este nuevo desarrollo requiere conocimientos específicos y técnicas experimentales dentro del ámbito de la física, la química, la ciencia de los materiales, la ingeniería e incluso la robótica, para poder analizar adecuadamente los fenómenos que tienen lugar y después, consecuentemente diseñar los métodos de fabricación de esta nueva familia de materiales.

El enorme interés científico que existe en la obtención de nanopartículas se debe a las inusuales propiedades que presentan como consecuencia de sus reducidas dimensiones⁴⁻⁷. Determinadas propiedades de las nanopartículas se modifican debido a la reactividad química derivadas de su elevada área superficial y a que el tamaño de partícula es mucho menor que algunas de las longitudes características que rigen dichas propiedades (la longitud de onda para las propiedades ópticas, el tamaño de monodominio para las propiedades magnéticas, el recorrido libre medio para la conductividad térmica y eléctrica, la distancia de dislocaciones para las propiedades mecánicas, etc). Esta limitación del tamaño, induce la aparición de procesos asociados a la nanociencia, tales como fenómenos de cuantización y de confinamiento eléctrico⁸ (los cuales son responsables de los enormes valores de susceptibilidad no lineal para

nanopartículas de Ag, Au y Cu a frecuencias ópticas), ferro y superparamagnetismo de nanopartículas⁹, efectos de magnetorresistencia gigante¹⁰ y efecto Hall-Petch o endurecimiento debido supresión de dislocaciones⁵.

Este interés por las partículas de tamaño nanométrico parece que no es nuevo sino una renovación del interés que se tenía en épocas anteriores. A través de los diversos materiales que han llegado a nuestros días, se sabe que estas nanopartículas ya eran empleadas desde tiempos muy antiguos. Así, se pueden observar numerosas obras que datan del Imperio Romano, la Edad Media o el Renacimiento¹¹⁻¹⁴, donde se reflejaban las peculiares características de los sistemas nanoparticulados como son los colores intensos y bien definidos de sus soluciones coloidales (*Fig. 1.2*).



Figura 1.2. Copa de Lycurgus, siglo IV después de Cristo.

La copa de Lycurgus es un claro ejemplo de la dispersión del color de las nanopartículas de oro debido al plasmón de superficie. Esta copa cambia de color según incide la luz sobre ella. Por un lado, la copa muestra un color verde cuando se refleja la luz mientras que cuando se ilumina desde el interior, la luz se transmite y la copa toma un color rojo. Este fenómeno se debe a la dispersión de la luz producida por la presencia de nanopartículas de oro y plata embebidas en el vidrio. Por otro lado, las nanopartículas de oro también han sido incorporadas en vidrios y cerámicas en la fabricación de vidrieras durante la Edad Media, para dar lugar a los distintos colores por la absorción de la luz¹⁵ (*Fig. 1.3*).



Figura 1.3. Vidriera del siglo XV. El color es debido probablemente a las nanopartículas de oro embebidas en el vidrio.

Este efecto producido por la absorción del plasmón de superficie, ha sido ampliamente estudiado¹⁶⁻¹⁸. Así, Maxwell-Garnett consiguió explicar el desplazamiento que se produce en el color de las nanopartículas de oro desde el azul al rojo en función de la variación del tamaño de partícula y la fracción en volumen en el medio¹⁹. Posteriormente, Mie²⁰ (1908) consiguió describir este fenómeno teóricamente, resolviendo las ecuaciones de Maxwell para la absorción y dispersión de la radiación electromagnética para partículas esféricas.

Los nanomateriales se pueden clasificar en función de la dimensión de la nanoescala. Así, hay materiales de tamaño nanométrico solo en una dimensión (1-D) como las películas delgadas, las capas o las superficies. Estos materiales se han usado durante décadas en campos como la fabricación de dispositivos eléctricos, química e ingeniería, como por ejemplo, en la industria de los circuitos integrados. Otro tipo de materiales son los que presentan una escala nanométrica en dos dimensiones (2-D) como los nanotubos y los nanohilos. Estos se pueden emplear como dispositivos de almacenamiento de alta densidad de datos, como cabezas lectoras magnéticas y nanodispositivos electrónicos u optoelectrónicos. Por último, existen materiales de tamaño nanométrico en las tres dimensiones (3-D) como por ejemplo, las partículas.

La fabricación de estas nanoestructuras se puede abordar de dos maneras. Por un lado, la tecnología de “abajo–arriba” o “*bottom–up*” es un método de ensamblado que permite construir desde nanoestructuras simples constituidas átomo a átomo o moléculas, hasta sistemas complejos. Normalmente se requiere una síntesis en vía húmeda o un procesamiento en fase vapor para la deposición de capas atómicas. En algunos casos la manipulación atómica o molecular se realiza mediante nanosondas ópticas, eléctricas o mecánicas. Ejemplos de este tipo de estructuras son los nanotubos de carbono obtenidos por deposición en fase gaseosa, los nanohilos hechos de metal, óxidos metálicos, cerámicos e incluso de distintos tipos de polímeros, los puntos cuánticos, el autoensamblaje molecular y la nanomedicina. La otra ruta de síntesis es la tecnología de “arriba–abajo” o “*top–down*”. Esta técnica consiste en la fabricación de nanoestructuras y dispositivos a través del escalado y la miniaturización. Se requiere una gran precisión para bajar hasta la escala nanométrica. Se lleva a cabo normalmente, a través de técnicas como la litografía y la impresión con los correspondientes pasos de grabado y recubrimiento. Algunos ejemplos de estas estructuras son la micro y nanoelectrónica, nanoestructuras del tipo de superficies catalíticas, membrana y recubrimientos de loto.

1.1.1. MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE NANOPARTÍCULAS

Dentro de la clasificación hecha antes de los nanomateriales, esta tesis se va a centrar en el tercer tipo (3-D): las nanopartículas.

El desarrollo de un método de preparación de nanopartículas con un elevado rendimiento, que sea reproducible y que permita obtener, de una forma controlada, nanopartículas homogéneas mediante un proceso sencillo y de bajo coste, supone un reto de gran interés. Algunos de los diferentes métodos de síntesis de nanopartículas son, por ejemplo, los procesos de activación mecánica²¹. Este proceso consiste en mezclar y moler los materiales de una forma muy enérgica permitiendo un homogeneizado químico y una reducción del tamaño de partícula de algunos materiales. Este método es susceptible de producir grandes cantidades de material pero con una elevada concentración de impurezas.

Otros métodos empleados son los realizados en vía húmeda²² que consisten en la síntesis de nanopartículas mediante la descomposición térmica o hidrotermal del precursor. El principal problema que presentan es la aglomeración de sus partículas.

También se han obtenido nanopartículas mediante la precipitación *in situ* a través de una descomposición espinodal^{23,24}. Este método consiste en que cuando un sistema homogéneo se encuentra en unas condiciones termodinámicas inestables, tiende al equilibrio separándose en dos fases inmiscibles. Se forma una estructura inicial, microdominios de las dos fases, que luego crecen a través de diversos procesos. Mediante este método se obtienen nanopartículas de entre 10 y 100 nm de tamaño con una distribución heterogénea.

La vía sol-gel⁴ consiste en la nucleación y crecimiento de nanocúmulos en una solución que contiene al precursor. Una ventaja de este método es el excelente control del tamaño de partícula que se alcanza, sin embargo tiene como principal desventaja el elevado precio de los materiales de partida²⁵.

En la síntesis en fase gaseosa, las nanopartículas se obtienen en fase gas para su posterior deposición en un sustrato sólido. La fase vapor puede ser obtenida por varias técnicas como deposición por haces de iones²⁶ (“ion sputtering”), ablación láser²⁷, evaporación térmica, etc. Su principal ventaja es que el tamaño del cúmulo es independiente del precursor, el cual puede ser muy variado (óxidos, carburos, nitruros, metales...). Algunos de los inconvenientes de este método están relacionados con la homogenización, la desorción de los gases, la contaminación, las dificultades en la evaporación de algunas aleaciones, la formación de micro-gotas, etc.

Otros métodos son los electroquímicos que permiten controlar el tamaño de nanopartícula ajustando la densidad de corriente²⁸, o el método de crecimiento químico epitaxial por fase vapor²⁹ (CVD, Chemical Vapor Deposition) o por haces moleculares³⁰ (MBE, Molecular Beam Epitaxy) que consiste en el crecimiento epitaxial sobre láminas, a través de la reacción de los precursores sobre de un sustrato cristalino. Mediante este método se preparan heteroestructuras con una gran precisión espacial. El crecimiento es bidimensional y la velocidad de crecimiento reducida.

En muchos casos, el inconveniente que presentan los métodos anteriores es su bajo rendimiento, lo que hace que se trate, en general, de procesos con un elevado costo. Mientras que en otros, su principal problema es la aglomeración de sus partículas.

Muchas de las propiedades varían en función de la distribución de tamaños y formas de las nanopartículas, por lo que el control de estos parámetros resulta fundamental en el proceso de síntesis. Para ello es necesario conocer la cinética que interviene en la formación de las nanopartículas. La formación de nanopartículas uniformes a partir de soluciones homogéneas fue descrita por el modelo de Lamer³¹ (Anexo I).

1.1.2. APLICACIONES

El empleo de nanopartículas, debido a las inusuales características que presentan, está suponiendo una revolución en las tecnologías modernas³². La posibilidad de disminuir el tamaño de las partículas hasta la escala nanométrica, da la oportunidad de fabricar materiales con estructuras libres de defectos, los cuales ofrecen unas propiedades excepcionales. Estas nanoestructuras debido a la elevada área superficial que presentan, dan lugar a propiedades superficiales únicas. Por otro lado, pueden obtenerse nuevas partículas en esta escala, desconocidas en la naturaleza, que pueden mostrar nuevas propiedades, como sucede en el caso de los nanotubos de carbono.

Estos sistemas presentan unos campos de aplicación muy extensos, ya que el comportamiento de estos materiales mejora notablemente las características de los actuales. Su enorme potencial está siendo usado en el campo de la electrónica^{33,34} o en catálisis^{35,36}, donde debido al área superficial que poseen y a su estructura de poros, se consigue aumentar su actividad catalítica así como su selectividad. Además, el uso de nanopartículas en catálisis reduciría la demanda de los metales del grupo del platino cuyo uso en estos momentos se está convirtiendo en un problema debido a la limitada disponibilidad de estos metales. Por otro lado, también presentan aplicaciones en el campo de la óptica no lineal²⁰, como materiales magnéticos en aplicaciones de almacenamiento de datos³⁷⁻³⁹ debido a la posibilidad de albergar un mayor número de partículas magnéticas en un mismo volumen, en el desarrollo de nuevos sensores⁴⁰ como consecuencia de su mayor sensibilidad, en la producción y almacenamiento de energía mediante el desarrollo de pilas de combustible o células fotovoltaicas de bajo coste debido a su reactividad y a su mayor superficie específica con respecto a las mismas partículas de tamaño micrométrico. Así mismo, debido a la creciente demanda de equipos electrónicos portátiles es necesario el desarrollo de baterías de alta densidad de energía y bajo peso lo que puede conseguirse con materiales nanocristalinos.

Mediante nanopartículas se han podido funcionalizar cosméticos y cremas solares, o mejorar el rendimiento de los materiales sometidos a condiciones extremas en los sectores espacial y aeronáutico. También se emplean en la fabricación de instrumentos para el estudio de las propiedades de la materia a escala nanométrica, en la mejora de los sistemas de seguridad y defensa, como por ejemplo en el desarrollo de nuevos satélites y robots, o en el proceso de la purificación del agua, donde las membranas constituidas por nanopartículas podrían aumentar la eficiencia de los procesos de purificación debido a su elevada área superficial y a su reactividad. Sin embargo, el campo donde más está destacando el uso de nanopartículas es el de la biomedicina donde, debido a su elevada superficie y a su bajo porcentaje de sedimentación⁴¹, están siendo usadas en aplicaciones in-vivo, en pruebas de diagnóstico y terapéuticas^{42,43} como por ejemplo en el tratamiento contra el cáncer⁴⁴⁻⁴⁶ donde se están desarrollando nuevos nanodispositivos capaces de detectar el cáncer en su estado más temprano, así como su localización exacta en el cuerpo, o en la administración de fármacos anticancerígenos específicos en células malignas.

Por otro lado, también se emplean en aplicaciones in-vitro, en la separación y selección de un analito, así como en la magnetorelaxometría⁴⁷⁻⁴⁹. Igualmente, cabe destacar la fuerte actividad bactericida y/o fungicida de determinados materiales^{50,51} (nanopartículas metálicas de Ag y Cu) debido a su tamaño. Estas nanopartículas se han incorporado en pinturas dotándolas de propiedades bactericidas, y han hecho posible obtener recubrimientos más delgados, lo que permite reducir su peso así como mejorar la absorción de la radiación infrarroja disminuyendo por lo tanto, las pérdidas de calor. Por otro lado, se ha conseguido mejorar las propiedades mecánicas de los materiales compuestos mediante el reforzamiento de matrices cerámicas, metálicas o poliméricas mediante la incorporación de nanopartículas de distinta naturaleza^{52,53}. Así por ejemplo, la incorporación de nanopartículas de carburo de titanio, tungsteno o tántalo en matrices cerámicas, se emplean en la fabricación de herramientas de corte debido a su elevada resistencia al desgaste y a la erosión. Algunos ejemplos del empleo de estas nanopartículas en diversos campos tecnológicos pueden verse en la figura (*Fig. 1.4*).

Las propiedades de las partículas obtenidas como consecuencia de su tamaño nanométrico en esta tesis, podrían ubicarse en algunas de estas aplicaciones. Por ejemplo, serán evaluadas algunas de las propiedades que presentan las nanopartículas de

plata y cobre como agentes bactericida, las nanopartículas de hierro como sensor de humedad, o sus propiedades magnéticas y ópticas para su posible empleo como sensores o en el almacenamiento de datos.

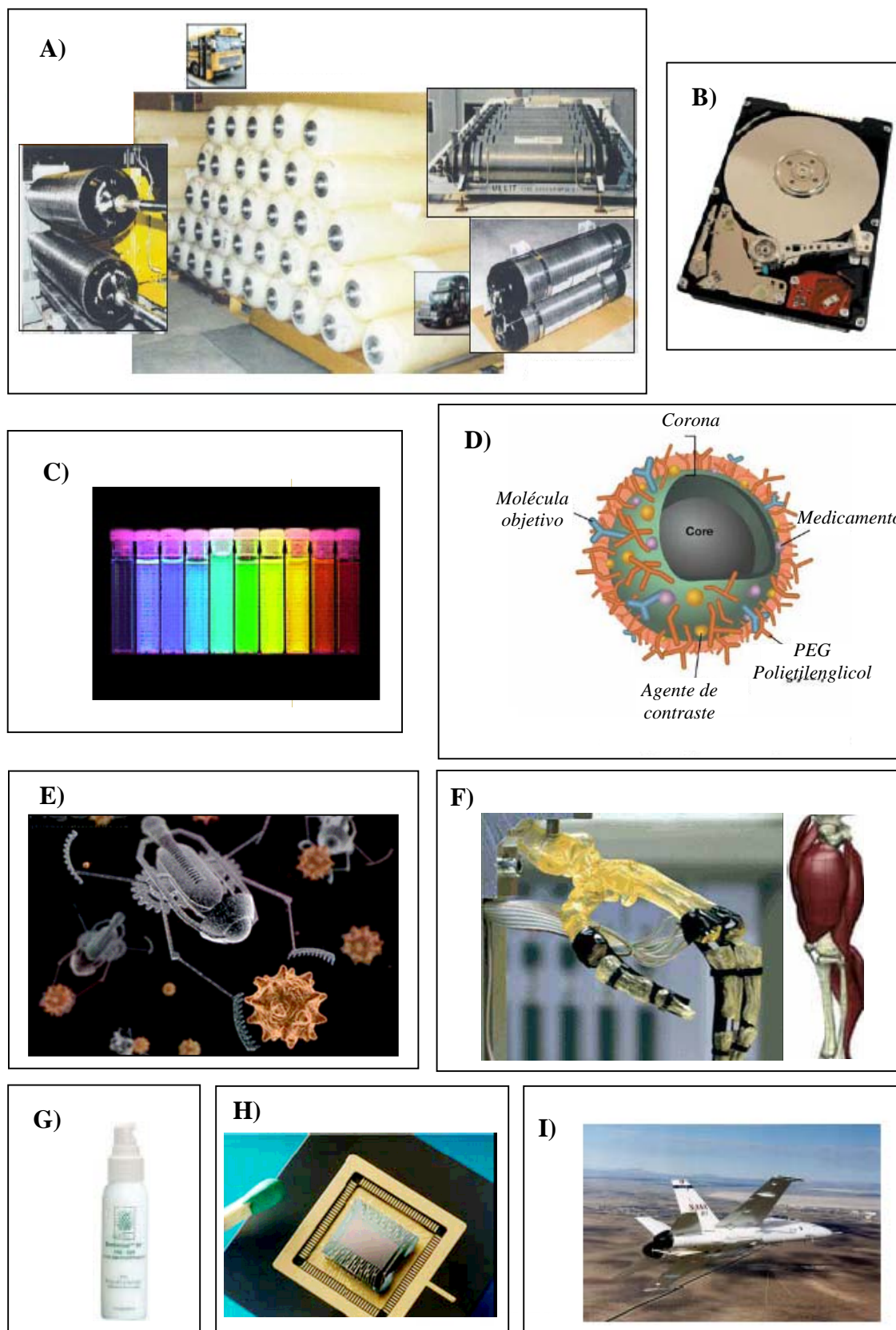


Figura 1.4. Ejemplos tecnológicos basados en nanopartículas: producción y almacenamiento de energía (A), memorias de grabación magnética (B), diferentes colores en función del tamaño de partícula (C), nanosistemas para el tratamiento del cáncer (D), nanorobot (E), implantes basados en nanotecnología (F), cosméticos funcionalizados para mejorar el rendimiento (G), sensor de gas (H) y materiales de mayor dureza y resistencia (I).

1.1.3. SISTEMAS COMPUESTOS DE NANOPARTÍCULAS EN MICROPARTÍCULAS (MICRO-NANO)

El principal problema que presentan los métodos de síntesis de nanopartículas consiste en su extrema dificultad de manipulación y su tendencia a aglomerarse debido a su pequeño tamaño y a su elevada superficie específica⁵⁴⁻⁵⁷. Además, hay que tener en cuenta los riesgos de salud que conlleva su manipulación, debido a la elevada reactividad de su superficie y a la facilidad con que pueden atravesar las membranas biológicas y entrar en el flujo sanguíneo al ser inhaladas⁵⁸. Una forma sencilla de resolver el inconveniente de la aglomeración consiste en desarrollar un método por el cual se obtengan nanopartículas metálicas y oxídicas monodispersas depositadas o embebidas en una matriz. De este modo, la precipitación de nanopartículas en una matriz inerte de tamaño micro o submicrométrico, puede ser una vía plausible para facilitar su manejo y evitar los problemas de aglomeración así como los problemas de salud que conlleva su uso^{58,59}.

En la literatura se pueden encontrar numerosos métodos que describen la preparación de nanopartículas que únicamente permanecen monodispersas y sin aglomerar en soluciones coloidales homogéneas⁶⁰⁻⁶³ obtenidas a partir de la perfecta dispersión de las nanopartículas en la fase líquida. Sin embargo, debido al pequeño tamaño de las nanopartículas comparable al espesor de la doble capa de los coloides, junto con su extraordinariamente grande superficie específica, aceleran los procesos de aglomeración⁶⁴. Además, la floculación de las suspensiones de nanopartículas en los procesos coloidales, tienen lugar para concentraciones mucho menores que en el caso de las suspensiones de micropartículas, lo que induce la formación de aglomerados⁶⁴. Otros métodos se basan en el uso de matrices vítreas^{65,66} para embeber nanopartículas o mediante recubrimientos poliméricos⁶⁷⁻⁶⁹. Sin embargo, es muy difícil obtener un buen grado de homogeneidad mediante estos métodos. Además, en algunos casos, pueden tener lugar reacciones químicas entre las nanopartículas y la matriz, debido a la falta de protección por parte de la matriz para evitar la corrosión de las nanopartículas²².

Los procesos de agregación que se inducen en las nanopartículas debido a su superficie específica, ocasionan la pérdida de sus propiedades específicas lo que impide su uso en determinadas aplicaciones, tales como en óptica o magnetismo, donde el carácter individual de las nanopartículas es crucial. Por lo tanto, para este tipo de

aplicaciones, las nanopartículas deben estar aisladas o atrapadas en una matriz. En este sentido, una manera de evitar la aglomeración de las nanopartículas consiste en soportarlas⁷⁰⁻⁷³ o embeberlas⁷⁴⁻⁷⁷ en micropartículas en las cuales las nanopartículas aparezcan monodispersas.

En este estudio, se han propuesto dos vías diferentes de síntesis para la obtención de nanopartículas monodispersas, de acuerdo con las características estructurales de las matrices seleccionadas. Por un lado se depositaron nanopartículas de plata en una matriz de alúmina y, por el otro, se embebieron nanopartículas metálicas en el interior de la estructura de la sepiolita.

1.1.3.1. Alúminas

Los materiales susceptibles de convertirse en matrices capaces de contener nanopartículas han de tener una elevada superficie específica, un tamaño micrónico o submicrónico y una cierta reactividad superficial. En este sentido, la alúmina (Al_2O_3) es uno de los materiales más ampliamente empleados debido a su estabilidad y a su inercia química. Dependiendo del proceso de obtención y de la fase de la alúmina, la superficie de las partículas de alúmina puede presentar una determinada cantidad de grupos hidroxilo. La formación de estos centros de nucleación se produce por la quimisorción de moléculas de agua en los centros electropositivos debidos a los cationes Al^{3+} , y en los electronegativo producido por los pares de electrones libres de los aniones O^{2-} superficiales.

En este estudio, se seleccionaron tres fases de la alumina con distintas características estructurales para evaluar su influencia en la deposición de nanopartículas de plata. Las fases elegidas fueron el corindón o α - Al_2O_3 , que es la fase más estable, la fase delta, que es una alúmina de transición bien cristalizada y, la fase eta, que es una de las primeras fases obtenida en la descomposición del trihidróxido de aluminio y por lo tanto mal cristalizada.

Un problema que hay que tener en cuenta en el caso de trabajar con nanopartículas metálicas de tamaño nanométrico, es el hecho de que estas tienden a recubrirse de una capa de óxido en contacto con el aire debido a su elevada actividad superficial como consecuencia de su reducido tamaño⁷⁸⁻⁸⁰, lo que cambia drásticamente sus características. Una manera de resolver este problema consiste en embeber o

recubrir estas nanopartículas en una matriz⁸¹⁻⁸³. De este modo, se podrían modificar las interacciones entre las nanopartículas variando la distancia que las separa mediante el control de la dispersión de éstas en la matriz⁸⁴⁻⁸⁶. Además de esta forma también se conseguiría evitar los problemas de agregación. Una manera de atrapar estas nanopartículas es obtenerlas en el interior de una matriz, como por ejemplo, la sepiolita.

1.1.3.2. Silicatos

Los silicatos son un grupo de minerales cuya estructura cristalina está basada en la disposición espacial de tetraedros de SiO_2 . En función de su disposición, se pueden clasificar en nesosilicatos, sorosilicatos, ciclosilicatos, inosilicatos, filosilicatos y tectosilicatos. Algunos de estos compuestos presentan unas elevadas superficies específicas y una alta estabilidad térmica, por lo que son utilizados en diferentes aplicaciones de interés industrial y económico como, por ejemplo, como materiales adsorbentes o catalizadores⁸⁷. Entre estos silicatos se encuentran los materiales del tipo de los filosilicatos, arcillas apiladas y productos zeolíticos. Estos materiales se caracterizan además, por la facilidad para modificarlos, de modo que sus propiedades se puedan adecuar a las necesidades concretas de la aplicación a la que se destinan. En este sentido, una de las aplicaciones en las que más se emplean es como soporte para incorporar partículas metálicas en la superficie de la matriz mediante la inmovilización de organometálicos⁸⁸. Uno de estos materiales son las zeolitas.

Estructuralmente las zeolitas pertenecen al grupo de los tectosilicatos⁸⁹, diferenciándose entre ellas por la organización espacial de las unidades básicas de su armazón de tetraedros TO_4 (siendo T un átomo de Si, Al, P, etc) que se disponen según distintas combinaciones formando anillos o unidades estructurales secundarias (SBU= secondary building unit), compuestas hasta por 16 átomos T. Los oxígenos ocupan los vértices y son compartidos por dos tetraedros⁹⁰. Estas estructuras son aluminosilicatos hidratados de elementos alcalinos y alcalinotérreos $((\text{SiO}_2)_x(\text{Al}_2\text{O}_3)_y(\text{Me}_2\text{O})_z \cdot n\text{H}_2\text{O})$ siendo Me un metal alcalino (Na, K) o alcalinotérreo (Mg, Ca)). Existe una gran variedad que depende, principalmente, de la relación entre el contenido de sílice y alúmina ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) que genera una deficiencia de carga positiva en la red que se compensa mediante la absorción de cationes alcalinos, alcalinoterreos o protones en las cavidades o canales⁹¹. La estructura ordenada de las zeolitas deshidratadas, junto con su

elevada área superficial interna disponible para adsorción selectiva de moléculas^{92,93}, convierte a estos materiales en unos perfectos tamices moleculares e intercambiadores iónicos⁹⁴.

Estas estructuras se caracterizan por presentar una gran estabilidad térmica, a pesar de su estructura abierta, soportando altas temperaturas sin perder su estructura. Por encima de su temperatura de descomposición tiene lugar la recristalización en una nueva fase.

Otro de los materiales más ampliamente usados son las arcillas. En particular, el término arcilla engloba a un grupo de minerales, filosilicatos en su mayoría, cuyas importantes aplicaciones industriales radican en sus propiedades físico-químicas que dependen de su estructura y de su pequeño tamaño de grano (inferior a 2 μm). Como consecuencia de estas características, las arcillas presentan una elevada área superficial y, a su vez, una gran cantidad de superficie activa, con enlaces no saturados.

Las arcillas, al igual que el resto de los filosilicatos, poseen una estructura basada en el apilamiento de planos de grupos tetraédricos $(\text{SiO})_4^{4-}$ que se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos formando capas, de extensión infinita y fórmula $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$, que constituyen la unidad fundamental de los filosilicatos (*Fig. 1.5*). En ellas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El silicio tetraédrico puede estar, en parte, sustituido por cationes del tipo Al^{3+} o Fe^{3+} . Cuando esto sucede se produce una deficiencia de carga positiva que se compensa por la adsorción de cationes que se sitúan en el espacio interlaminar (cationes de intercambio). Estas capas tetraédricas se unen a otras octaédricas⁹⁵ de tipo gibbsita o brucita ($\text{Al}(\text{OH})_3$ y $\text{Al}(\text{OOH})$ respectivamente) En ellas algunos Al^{3+} o Mg^{2+} , pueden estar sustituidos por Fe^{2+} o Fe^{3+} y más raramente por Li, Cr, Mn, Ni, Cu o Zn.

Las fuerzas que unen las diferentes unidades estructurales son más débiles que las existentes entre los iones de una misma lámina, por ese motivo los filosilicatos tienen una clara dirección de exfoliación, paralela a las láminas.

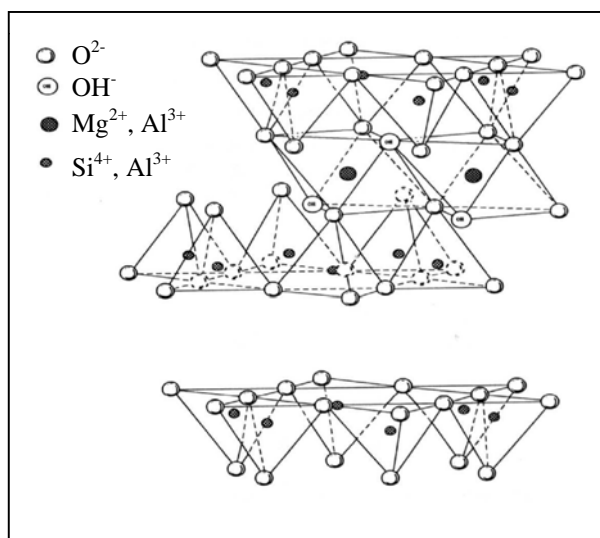


Figura 1.5. Esquema de las capas tetraédricas y octaédricas de un filosilicato.

La estructura final resulta de la condensación de las capas dando lugar a láminas. Para ello se comparten los oxígenos apicales de la capa tetraédrica con los oxígenos libres de la capa octaédrica. De este modo, los filosilicatos pueden estar formados por dos capas: una tetraédrica y otra octaédrica (bilaminares) de tipo 1:1, o T:O; o por tres capas: una octaédrica y dos tetraédricas (trilaminares) de tipo 2:1 o T:O:T. A la unidad formada por la unión de una capa octaédrica y una o dos tetraédricas se la denomina lámina⁹⁶.

Las arcillas se pueden clasificar de muchas maneras pero la más extendida es la realizada por Mott⁹⁷ (tabla 1.1).

Estructura	Tipo	Grupo	Carga	Cationes de Intercambio	Subgrupo
Laminar	1:1	Serpentina	0	Ninguno	Serpentina (trioct.)
		Caolín	0	Ninguno	Caolín (dioct.)
	2:1	Talco	0	Ninguno	Talco (trioct.)
		Pirofilita	0	Ninguno	Pirofilita (dioct.)
		Esmectita	$0.6 < d < 1.2$	Cationes hidratados	Saponita (trioct.)
					Montmorillonita (Bentonita) (dioct.)
		Vermiculita	$1.2 < d < 1.8$	Cationes hidratados	Vermiculita (trioct.)
					Vermiculita (dioct.)
		Mica	2	Normalmente K^+	Mica (trioct.)
					Mica (dioct.)
		Mica frágil	4	Cation divalente	Mica frágil (trioct.)
					Mica frágil (dioct.)
	2:2	Clorita	variable	Hidróxido en capa oct.	Clorita (trioct.)
					Clorita (dioct.)
Fibrosa	2:1	Sepiolita	variable	Alguno	Sepiolita (trioct.)
		Paligorskita			Paligorskita (dioct.)

Tabla 1.1. Clasificación de las arcillas del grupo de los filosilicatos.

Sin embargo, las arcillas presentan unas limitaciones de uso debido a la deshidratación y deshidroxilación de su estructura, las cuales fueron resueltas mediante la intercalación de complejos catiónicos de gran tamaño que actúan como pilares de la estructura, manteniéndola abierta a temperaturas superiores a 200 °C (*Fig. 1.6*). A este tipo de arcillas se les conoce con el nombre de arcillas apiladas⁹⁸. El pilar influye en el espacio interlaminar, mientras que la frecuencia de pilares lo hace en la anchura del poro^{94,99}. De este modo se puede controlar la química de superficie (acidez) y la microtextura (área superficial, micro y mesoporosidad) de los materiales sintetizados¹⁰⁰.

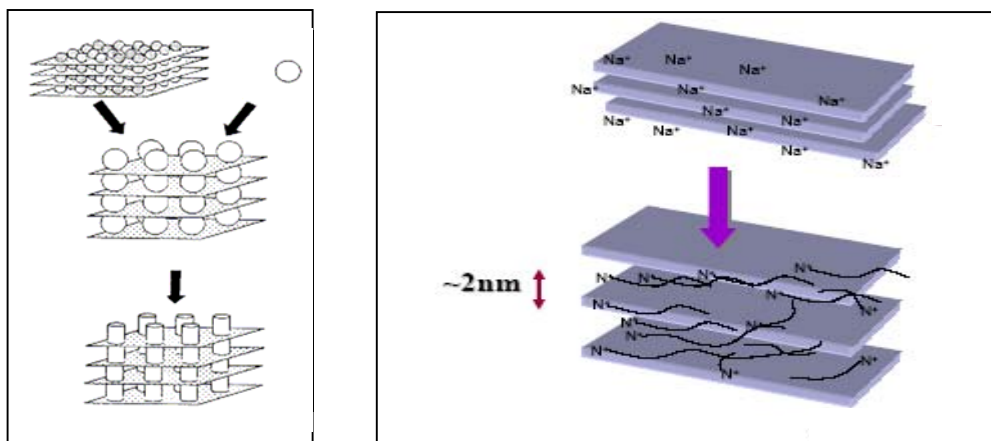


Figura 1.6. Proceso de intercalación de arcillas apiladas.

La ventaja de las arcillas apiladas sobre este tipo de estructuras es que se genera una microporosidad controlada, en las que el tamaño de poro oscila entre 0.6 – 4 nm, mayor que los 0.8 nm característicos de las zeolitas de poro grande, por lo que cubren las limitaciones de este tipo de estructuras, pudiendo participar en reacciones en las que intervengan moléculas de gran tamaño. El control de la porosidad se establece a partir de las características del agente apilarante y la densidad de los pilares formados.

Por último, la sepiolita y la paligorskita o atapulgita son un tipo de arcillas denominadas “especiales”, que pertenecen al grupo de los filosilicatos a pesar de presentar diferencias estructurales con respecto al resto de las arcillas del grupo. Estructuralmente están formadas por láminas discontinuas de tipo mica. A diferencia del resto de los filosilicatos, que son laminares, éstos tienen hábito fibroso ya que la capa basal de oxígenos es continua, pero los oxígenos apicales sufren una inversión periódica cada 8 posiciones octaédricas (sepiolita) o cada 5 posiciones (paligorskita). Esta inversión da lugar a la interrupción de la capa octaédrica que es discontinua. Por tanto, se forman alternativamente canales longitudinales que confieren a la sepiolita su característica estructura capilar y su elevada superficie específica ($>300 \text{ m}^2/\text{g}$). Las características estructurales de la sepiolita serán desarrolladas más ampliamente en capítulos sucesivos.

1.1.3.2.1. Sepiolita como mineral

Para realizar este estudio se ha seleccionado a la sepiolita como matriz para los procesos de obtención de nanopartículas metálicas. La sepiolita es una arcilla especial por sus peculiares características^{101,102} y por su limitado número de yacimientos conocidos, entre los que destacan los yacimientos de Madrid (*Fig. 1.7*), por su extensión y pureza. Otros yacimientos se encuentran en Nevada–Estados Unidos, en Eskisehir–Turquía, Hunan–China, Amboseli–Tanzania–Kenia, Ampandrandava–Madagascar y puntualmente en Francia e Inglaterra. El nombre sepiolita, etimológicamente procede de la palabra griega “sepia” y fue utilizado por primera vez en 1847 por Glocker, por la similitud entre el pseudoesqueleto de este cefalópodo y la sepiolita. Históricamente, los franceses la denominaron “espuma de mar” y los egipcios “piedra loca”, por flotar en el agua como consecuencia de su ligereza y elevada porosidad.



Figura 1.7. Fragmentos de sepiolita de la mina de Vicálvaro

Durante siglos se ha utilizado la sepiolita para múltiples aplicaciones. Por sus propiedades absorbentes, para la purificación del vino, mezclada con calcita. También son conocidas, desde el siglo XVIII, las pipas labradas de sepiolita en Turquía, Hungría y Alemania, como las que se muestran en la figura 1.8.

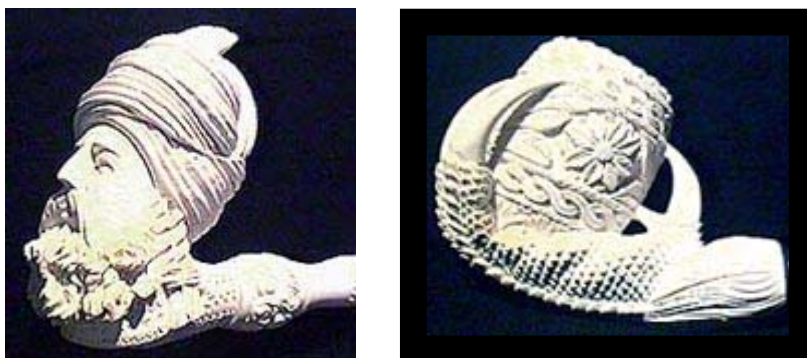


Figura 1.8. Cazoleta tallada de unas pipas de espuma de mar

En España se utilizó para la fabricación de la famosa porcelana del Buen Retiro, cuya fábrica fue inaugurada por el rey Carlos III en 1743 y destruida por las tropas napoleónicas en 1808 durante la ocupación francesa debido a la competencia que ejercía sobre la porcelana francesa de Sèvres.

La génesis de la sepiolita, silicato magnésico hidratado, requiere un medio alcalino, un clima semiárido con grandes contrastes entre periodos de intensa sequedad y periodos de inundación, y calma tectónica durante largos períodos. Además, son necesarias altas concentraciones de magnesio y ausencia de fases alumínicas reactivas, que originarían aluminosilicatos mágnésicos de tipo esmectítico, en lugar de silicatos magnesianos puros como la sepiolita. La formación de minerales fibrosos o laminares a partir de filosilicatos dioctaédricos va a depender de la relación Si/Mg. La sepiolita se forma principalmente mediante procesos de neoformación, por disolución previa de arcillas magnésicas precursoras y posterior precipitación.

Los procesos de disolución-precipitación, requieren la exposición subaérea de arcillas magnésicas en un clima de grandes contrastes y zonas con poco drenaje. Esto provoca que durante estadíos húmedos (condiciones oxidantes) se produzca un lavado de estas arcillas, principalmente de Mg y Si que luego precipitan como sepiolita en poros y grietas durante la etapa seca. Para ello es imprescindible que haya un pH igual o mayor que 8,2 y altas concentraciones de Mg^{2+} con respecto a SiO_2 .

El carácter metaestable de la sepiolita requiere condiciones geoquímicas muy estables para alcanzar concentraciones elevadas (>80 %). El desarrollo del yacimiento de Vicálvaro, en Madrid, es donde aparecen mayores espesores en la formación de sepiolita, que pueden alcanzar hasta 5-6 m. Este proceso ocurrió a una tasa de sedimentación entre 0,02-0,04 mm/año, a lo largo de un periodo prolongado de calma tectónica, para permitir que ocurrieran los procesos diagenéticos descritos. Al menos 100.000 años tuvieron que transcurrir para poder alcanzar los espesores de sepiolita mencionados.

La sepiolita tiene un mejor comportamiento reológico que el resto de las arcillas gracias a su mayor superficie específica, a su mayor relación entre superficie de bordes y superficie de caras, a su elevada porosidad y a su estructura tubular. Todo ello contribuye a que la sepiolita se disperse en agua y en medios líquidos mediante la

formación de puentes de hidrógeno y la retención de agua entre partículas de sepiolita dispersas.

La sepiolita se diferencia del resto de las arcillas en que no tiene propiedades de hinchamiento, sus capas T:O:T no se separan. Tienen en común con las zeolitas la posibilidad de albergar iones metálicos en el interior de su estructura. Sin embargo, la gran diferencia entre la estructura de las sepiolitas y las zeolitas es que mientras que las zeolitas son estructuras abiertas, las sepiolitas pliegan su estructura a una temperatura no muy elevada (entorno a 500 °C).

Hasta ahora, el uso de la sepiolita se había centrado en sus propiedades absorbentes debido a su elevada superficie específica, donde se depositaban partículas metálicas sobre su superficie¹⁰³⁻¹⁰⁸, se introducían moléculas orgánicas en sus canales¹⁰⁹⁻¹¹¹, o se dispersaban en matrices poliméricas para diversas aplicaciones como su reforzamiento¹¹²⁻¹¹⁴, pero sobre todo, destaca su uso como aditivo en la nutrición animal¹¹⁵, como adsorbente de compuestos gaseosos^{116,117}, y contaminantes en las aguas residuales^{118,119}. Sin embargo, en este estudio lo que se propone es modificar la estructura de la sepiolita de manera que pueda albergar nanopartículas en su interior y aprovechar así su propiedad de plegamiento para obtenerlas con un mayor grado de dispersión y protegidas de los fenómenos atmosféricos.

1.2. OBJETIVOS

El principal objetivo de este trabajo ha sido el desarrollo de un método de síntesis para la obtención de nanopartículas monodispersas metálicas y oxídicas soportadas o embebidas en una matriz submicrométrica. Esta aproximación permite evitar los problemas asociados con la manipulación de las nanopartículas y la formación de aglomerados. Para conseguir este objetivo se han estudiado dos tipos distintos de matrices. Por un lado se ha analizado la influencia de la morfología de una matriz, ampliamente estudiada, como es la alúmina sobre la dispersión y tamaño de una pequeña concentración de nanopartículas de plata, en función de la fase de la alúmina empleada. En este estudio se seleccionaron tres matrices de naturaleza distinta: alfa, eta y delta alúmina.

Por otro lado, debido a sus especiales características estructurales, se seleccionó como matriz a la sepiolita con objeto de obtener nanopartículas dispersas y protegidas en el interior de su estructura y evitar así la oxidación de las mismas.

- Como metales se eligieron para su síntesis la plata, el oro y el cobre para estudiar las respuestas ópticas de las nanopartículas.
- En el caso de la plata y el cobre, también se estudiara su eficacia como agente bactericida.
- Se eligió el níquel, cobalto, hierro y óxidos de hierro (hematita, maghemita y magnetita) para estudiar su comportamiento magnético.
- Por último, se eligieron metales como el paladio y el rutenio para su futura evaluación como catalizadores.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ R.P. Feynman, *Engineering and Science magazine* **1960**, vol. XXIII, no. 5.
- ² P. Tartaj, M. Puerto-Morales, S. Ventimillas-Verdaguer, T. González-Carreño and C. J. Serna, *J. Phys. D: appl. Phys.* **2003**, 36, R182-R197.
- ³ H. Guerrero, R. Tamayo, S. Martín, B. Tamayo, J. Torres, *Microsistemas y nanotecnología para la defensa*, Ed. Ministerio de Defensa/ Instituto Nacional de Técnica Aeroespacial (INTA) **2004**, 80-85.
- ⁴ D. G. Morris, *Mechanical Behaviour of Nanostructured Materials*, Vol. 2 of Materials Science Foundations, Trans Tech Publications Ltd, **1998**.
- ⁵ V. G. Gryaznov y L. I. Trusov, *Progress Mater. Sci.*, **1993**, 37, 289.
- ⁶ H. Gleiter, *Progress in Mater. Sci.*, **1989**, 33, 223.
- ⁷ H. Gleiter; *Act. Mater.* **2000**, 48, 1-29.
- ⁸ C. Flytzanis, F. Hache, M. C. Kellin, D. Ricard, y Ph. Roussignol, "Nonlinear Optics in Composite Materials", *Prog. Optics*, **1991**, 29, 322.
- ⁹ B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, California, **1972**, 117-119 and 309-311.
- ¹⁰ J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **1972**, 5, 3609.
- ¹¹ H.J. Freund, *Surface Science* **2000**, 500, 271.
- ¹² I. Borgia, B. Brunetti, I. Mariani, A. Sgamellotti, F. Cariati, P. Fermo, M. Mellini, C. Vitti, G. Padeletti, *Appl. Surf. Sci.* **2002**, 185, 206.
- ¹³ F.E. Wagner, S. Haslbeck, L. Stievano, S. Calogero, Q.A. Pankhurst, K.P. Martinek, *Nature* **2000**, 407, 691.
- ¹⁴ J.W. Mellor, "A comprehensive Treatise on Inorganic and Thoretical Chemistry". *Longmans, Green and Co. London* **1923**.

- ¹⁵ O. Bobin, M. Schvoerer, J.L. Miane, J.F. Fabre, *J. Non-Crystalline Solids*, **2003**, 332, 28–34.
- ¹⁶ M. Faraday, *Philos. Trans. R. Soc. London*, A **1857**, 147, 145.
- ¹⁷ M. Faraday, “*Experimental Researches in Chemistry and Physics*”, Taylor and Francis, London **1859**.
- ¹⁸ F. Kirchner, R. Zsigmondy, *Ann. Phys.* **1904**, 15, 573.
- ¹⁹ J. C. Maxwell-Garnett, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1904**, 203, 385; **1905**, 205, 237.
- ²⁰ G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377.
- ²¹ E. Gaffet, Fr. Bernard, J. C. Niepce, Fr. Charlot, Ch. Gras, G. Le Caër, J.L. Guichard, P. Delcroix, A. Mocellin and O. Tillement, *Journal of Material Chemistry*, **1998**, 9, 305-314.
- ²² J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H.J. Noh, J. H. Park, Ch. J. Bae, J. G. Park and T. Hyeon; *Adv. Mater.* **2005**, 17, 429-434.
- ²³ M.D.R. Taylor, P. Moriarty, M. Brust, *Chem. Phys. Letters*, **2001**, 348, 27-33.
- ²⁴ C. Favazza, J. Trice, A.K. Gangopadhyay, H. Garcia, R. Sureshkumar, and R Kalyanaraman *J. Electronic Materials*, **2006**, 35, 8, 1618-1620.
- ²⁵ L.L. Shaw, *JOM* **2000**, 52, 12, 41-45.
- ²⁶ Y.K. Takahashi, T. Ohkubo, M. Ohnuma, K. Hono, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 7166.
- ²⁷ Q. Li, T. Sasaki, N. Koshizaki, *App. Phys A* **1999**, 70, 115.
- ²⁸ M.T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401-7402.
- ²⁹ S. Veprek, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **1999**, 17, 2401.
- ³⁰ P. Moriarty, *Nanostructured Materials, Reports on Progress in Physics*, **2001**, 64, 297-381.
- ³¹ V.K. Lamer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc* **1950**, 72, 11, 4847-4854.
- ³² A.E. Curtright, P.J. Bouwman, R.C. Wartena, K.E. Swider-Lyons, *Int. J. of Nanotechnology* **2004**, 1, 226.

- ³³ J.G. Pepin, *J. Mater. Sci.* **1991**, 2, 3.
- ³⁴ M.D. Musik, D.C. Keating, M.H. Keefe, M.J. Natan, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 1499.
- ³⁵ J.P. Wilcoxon, A. Martino, R.L. Baughmann, E. Klavetter, A. Sylwester, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **1993**, 286, 131.
- ³⁶ H. Bönnenman, W. Brijoux, “Advanced Catalyst and Nanostructured Materials” ed. W.R. Moser, *Academia Press*, San Diego, **1996**, 165.
- ³⁷ M. Ozaki, S. Kratochvil, E. Matijevic, *J. Colloid Interface Sci.* **1984**, 102, 146.
- ³⁸ K. O’Grady, R.L. White, P.J. Grundy, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 886, 177-181.
- ³⁹ S.I. Iwasaki, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 287, 1.
- ⁴⁰ R. Vogt, K. Bernahard, G. Plaff, (Merk, Alemania) , USPat. 5.702.518, **1997**.
- ⁴¹ D. Portet, B. Denizot, E. Rump, J.J. Lejeune and P. Jallet, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 238, 37.
- ⁴² S.W. Charles and J. Popplewell, *Properties and applications of magnetic liquids Hand Book of Magnetic Materials* vol 2, ed K H J Buschow, 1986, 153.
- ⁴³ A.E. Merbach and E. Tóth, *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*. Chichester, UK, ed. Wiley, 2001.
- ⁴⁴ J.D. Hood, M. Bednarski, R. Frausto, S. Guccione, R.A. Reisfeld, R. Xiang, D.A. Cheresh, *Science* **2002**, 296, 2404.
- ⁴⁵ I. Hilger, W. Andra, R. Hergt, R. Hiergeist, H. Schubert, w. Alois Kaiser, *Radiology* **2001**, 218, 570.
- ⁴⁶ T.K. Jain, M.A. Morales, S.K. Saho, D.L. Leslie-Pelecky, V. Labhasetwar, *Molecular Pharmaceutics* **2005** 2, 194.
- ⁴⁷ M. Safarikova and I. Safarik, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 194, 108.
- ⁴⁸ W. Weitschies, R. Kötitz, T. Bunte and L. Trahms, *Pharm. Pharmacol. Lett.* **1997**, 7, 5.

- ⁴⁹ T. Rheinländer, R. Kötz, W. Weitschies and W. Semmler, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 219, 219.
- ⁵⁰ H. Horiguchi, Sankyo Press, Tokio, 1980, 46-59.
- ⁵¹ B. Li et al., *J. Minerals Mat. Characterization Eng.* **2002**, 1, 61-68.
- ⁵² M. Sternitzke, *J. Euro. Ceram. Soc.* **1997**, 17, 1061-1082.
- ⁵³ Y. Lu, P.K. Liaw, *JOM* **2001**, March 31-35.
- ⁵⁴ N. J. Welham, P. E. Willis y T. Kerr, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, 83, [1], 33-40.
- ⁵⁵ B.S. Kim, J. S. Lee, T. Sekino, Y. H. Choa y K. Niihara, *Scripta Mater.*, **2001**, 44, 2121-2125.
- ⁵⁶ J.A. Haber, N. V. Gunda y W. E. Buhro, "Nanostructure by design: Solution-phase-processing routes to nanocrystalline metals, ceramics, intermetallics and composites", *J. Aerosol Sci.* **1998**, 29, [5,6], 637-645.
- ⁵⁷ O. Cíntora-González, C. Estournes, M. Richard-Plouet y J. L. Guille, *Mater. Sci. and Eng. C*, **2001**, 15, 179-182.
- ⁵⁸ G. Oberdörster, et al., Headache for nanoparticles. *Materialstoday March* **2004**, p.10.
- ⁵⁹ "The Royal Society & The Royal Academy of Engineering", *Nanoscience and nanotechnologies*, July, 35-51 (**2004**).
- ⁶⁰ T. Ung, L.M. Liz-Marzán, and P. Mulvaney, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 3441-3452.
- ⁶¹ F.J. García-Vidal, J.M. Pitarke, J.B. Pendry, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, [11], 6783-6786.
- ⁶² J. Lalande, S. Scheppokat, R. Janssen, N. Claussen, *J. Euro. Cer. Soc.* **2002**, 22, 2165-2171.
- ⁶³ S. Link and M.A. El-Sayed, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8410-8426.
- ⁶⁴ J.A. Lewis, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2000**, 83, No. 10, 2341-2359.
- ⁶⁵ J-P Barnes, A.K. Petford-Long, R.C. Doole, R. Serna, J. Gonzalo, A. Suárez-García, C.N. Afonso and Hole, *Nanotechnology* **2002**, 13, 465-470.

- ⁶⁶ J. Naser and H. Ferkel, *NanoStructured Materilas* **1999**, 12, 451-454.
- ⁶⁷ S.W. Charles, J. Popplewell. Properties and applications of magnetic liquids. Buschow, K.H.J. (Ed.). Handbook of Magnetic Materials, **1986**, vol. 2.
- ⁶⁸ C. Galindo-Gonzalez, J. de Vicente, M.M. Ramos-Tejada, M.T. Lopez-Lopez, F. Gonzalez-Caballero, J.D.G. Duran, *Langmuir*, **2005**, 21, 4410.
- ⁶⁹ R.J. Hunter. Foundations of Colloid Science, **1990**, vol. 1, Clarendon, Oxford, UK.
- ⁷⁰ J. Chevalier, S. Deville, G. Fantozzi, J.F. Bartolomé, C. Pecharromán, J.S. Moya, L.A. Díaz, R. Torrecillas, *Nano Letters*, **2005**, 5, 1297.
- ⁷¹ M. Schehl, L.A. Díaz, J.L. Menéndez, J.S. Moya, R. Torrecillas, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2007**, 27, 143-150.
- ⁷² A. Esteban-Cubillo, C. Díaz, A. Fernández, L.A. Díaz, C. Pecharromán, R. Torrecillas, J.S. Moya, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **2006**, 26, 1-7.
- ⁷³ C. Pecharromán, F. Esteban-Betegón, J.F. Bartolomé, G. Richter, J.S. Moya, *Nano Letters*, **2004**, 4, No. 4, 747-751.
- ⁷⁴ R. Seifert, R.Rytz, G. Calzaferri, *J. Phys. Chem. A*, **2000**, 104, 7473-7483.
- ⁷⁵ C.N. Tam, F.R. Trouw, L.E. Iton, *J. Phys. Chem. A*, **2004**, 108, 4737-4743.
- ⁷⁶ F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim, N.L.V. Carreño, E. Longo, E.R. Leite, R. Muchillo, *Appl. Phys. A*, **2003**, 76, 621-623.
- ⁷⁷ Y. Hamanaka, A. Nakamura, *App. Phys. Lett.*, **1999**, 75, No. 12, 1712-1714.
- ⁷⁸ M.S.Hedge, D. Larcher, L. Dupont, B. Beudoin, K.T. Elhsissen, J.M. Tarascon. *Solid State Ionics* **1997**, 93, 33.
- ⁷⁹ R. Karmhag, T. Tesfamichael, G.A. Nicklasson, E. Wäckelgard, N. Nydren. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, 34, 400.
- ⁸⁰ L. Del Banco, D. Fiorani, A.M. Testa, E. Bonetti, L. Savini, S. Signoretti, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 174418.

- ⁸¹ C. Chen, O. Kitakami, Y. Shimada. *J. Appl. Phys.*, **1999**, 86, 2184.
- ⁸² B. Barbara, W. Wernsdorfer, L.C. Sampaio, J.G. Park, C. Paulsen, M.A. Novak, R. Ferré, D. Mailly, R. Sessoli, A. Caneschi, K. Hasselbach, A. Benoit, L. Thomas, *J. Magn. Magn. Mat.* **1995**, 140, 1825.
- ⁸³ M.P. Morales, M.J. Muñoz-Aguado, J.L. García-Palacios, F.J. Lázar, C.J. Serna, *J. Magn. Magn. Mater.* **1998**, 183, 232.
- ⁸⁴ R.D. Zysler, C.A. Ramos, E. de Biasi, H. Romero, A. Ortega, D. Fiorani, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 221, 37.
- ⁸⁵ E. Tronc, D. Fiorani, M. Nogués, A.M. Testa, F. Lucari, F. D’Orazio, J.M. Grenéche, W. Wernsdorfer, N. glavez, C. Chanéac, D. Mailly, J.P. Jolivet, *J. Magn. Magn. Mater.* **2003**, 262, 6.
- ⁸⁶ C. Verdes, B. Ruiz-Diaz, S.M. Thompson, R.W. Chantrell, A. Stancu, *Phys. Rev. B* **2002**, 65, 174417.
- ⁸⁷ J.M. Thomas, W. J. Thomas; “Principles and practice of heterogeneous catalysis”; Ed. VCH, Weinheim, **1997**.
- ⁸⁸ V.V. Poborchii, V.I. Al’perovich, Y. Nozue, N. Ohnishi, A. Kasuya, O. Terasaki, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1997**, 9, 5687-5695.
- ⁸⁹ H. de St.Claire-Deville; *Comp. Rend.* **1862**, 54, 324.
- ⁹⁰ W.M. Meier, D.H. Olson; “*Atlas of Zeolite Structure Types*”; Butterworths, London, (1^a Ed. **1978**, 2^a Ed. 1987).
- ⁹¹ R.M. Barrer; *J. Soc. Chem. Ind.*, **1945**, 64, 130.
- ⁹² G. Turnes, C. Otero; *An. Quím.*, **2000**, 96, 13.
- ⁹³ R.M. Barrer; “*Hydrothermal chemistry of zeolites*”; Ac. Press, New York, (**1982**).
- ⁹⁴ R.M. Barrer, D.N. MacLeod; *Trans. Faraday Soc.*, **1955**, 51, 1290.
- ⁹⁵ P. Laszlo; *Mundo Científico*, **1990**, 102, 552..

- ⁹⁶ R. Calvet, R. Prost; *Clays Clay Min.*, **1971**, 19, 175.
- ⁹⁷ C.J. Mott; *Catal. Today*, **1988**, 2, 199.
- ⁹⁸ T.J. Pinnavaia; *Sci.*, **1983**, 2, 365.
- ⁹⁹ R.M. Barrer, N. Mackenzie; *J. Phys. Chem.*, **1954**, 58, 560.
- ¹⁰⁰ E. Gonzalez, A. Moronta; *Appl. Catal.*, **2004**, 258, 99.
- ¹⁰¹ M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1997**, 8, 251-256.
- ¹⁰² A.A. Goktas, Z. Misirli, T Baykara, *Ceramics International*, 1997, 23, 305-311.
- ¹⁰³ A. Corma, J.P. Pariente, J. Soria, *Clay Minerals*, **1985**, 20, 467-475.
- ¹⁰⁴ K. Shimizu, T. Kan-no, T. Kodama, H. Hagiwara, Y. Kitayama, *Tetrahedron Letters*, **2002**, 43, 5653-5655.
- ¹⁰⁵ S.M. Jung, P. Grange, *Applied. Surface Science*, **2004**, 221, 167-177.
- ¹⁰⁶ M. Akcay, *J. Molecular Structure*, **2004**, 694, 21-26.
- ¹⁰⁷ M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M.S. Celik, *Water Research*, **2003**, 37, 224-232.
- ¹⁰⁸ E. Helios-Rybicka, *Clay Minerals*, **1985**, 20, 525-527.
- ¹⁰⁹ E. Ruiz-Hitzky, *J. Materials Chemistry*, **2001**, 11, 86-91.
- ¹¹⁰ J.M. Serratosa, In: Mortland, M.M., Farmer, V.C. (Eds), Proc. Of the Int. Clay Conf. **(1978)** Elsevier, Amsterdam, 99-109.
- ¹¹¹ J.M. Serratosa, In: Mortland, M.M., Farmer, V.C. (Eds), Proc. Of the Int. Clay Conf. **(1978)** Elsevier, Amsterdam, 197-206.
- ¹¹² T. Kavas, E. Sabah, M.S. Celik, *Cement and Concrete Research*, **2004**, 34, 2135-2139.
- ¹¹³ L. González Hernández, L. Ibarra Rueda, A. Rodríguez Díaz , C. Chamorro Antón, *Angew. Makromol. Chem.*, **1982**, 103, 51-60.

-
- ¹¹⁴ J.L. Acosta, E. Morales, M.C. Ojeda , A. Linares, *J. Mater. Sci.*, **1986**, 21, 725-728.
- ¹¹⁵ A. Álvarez, R. Pérez Castell, **1982**, Sepiolite in the field of animal nutrition. *Proc. 5th Int. Cong. Industrial Minerals*, Madrid, 37-45.
- ¹¹⁶ M. Sugiura, *Clay Sci.*, **1993**, 9, 33-41.
- ¹¹⁷ M. Sugiura, K. Fukumoto, S. Inagaki, *Clay Sci.*, **1991a**, 8, 129-145.
- ¹¹⁸ M.F. Brigatti, C. Lugli, L. Poppi, *Applied Clay Science*, **2000**, 16, 45-57.
- ¹¹⁹ E. Helios-Rybicka, *Clay Miner.*, **1985**, 20, 525-527.

CAPÍTULO II

TÉCNICAS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES FINALES Y DE PARTIDA

La caracterización de los materiales empleados como precursores y matrices, así como de los productos obtenidos en las síntesis, ha sido llevada a cabo mediante la utilización de las siguientes técnicas instrumentales.

2.1. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La identificación de las fases presentes en las muestras obtenidas, se llevó a cabo mediante difracción de rayos X utilizando un difractómetro BRUKER AXS Mod. D8 Advance. Los difractogramas fueron realizados empleando la radiación K_{α} del Cu ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) entre los ángulos 5 y 70° (2θ), con un tamaño de paso de 0.02° y un tiempo de acumulación de cuentas de 1 s .

2.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y TERMOGRAVIMÉTRICO (TG)

Los análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG) fueron realizados sobre las muestras en un equipo Stanton modelo STA 781. Las medidas se realizaron en atmósferas de aire o en una mezcla de $90\% \text{ Ar}/10\% \text{ H}_2$, con un flujo de gas dinámico de 50 ml/min y una velocidad de calentamiento de $10 \text{ }^{\circ}\text{C/min}$ hasta 800 y $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Se usó como material de referencia α -Alúmina. Las muestras fueron medidas en unos crisoles de platino, por lo que la temperatura en atmósfera reductora no debe ser muy alta para evitar los problemas debido a la formación de aleaciones con metales fácilmente reducibles (Ag, Cu, Hg, Zn,...)¹.

2.3. ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico cuantitativo de las aguas de lavado obtenidas en el proceso de filtración de las muestras, así como el análisis de las muestras, fueron realizados mediante espectrofotometría de llama en un espectrofotómetro Perkin – Elmer, modelo 2100 para el caso de los elementos alcalinos, y mediante espectroscopia de absorción atómica con un espectrómetro de emisión por plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) empleando un equipo de análisis multielemental de la casa Termo Jarrell Ash,

modelo IRIS ADVANTAGE, con sistema de visualización axial y óptica auxiliar para una visión radial. La fuente de radiofrecuencia es de 40,68 MHz y posee una red de difracción de tipo Echelle, dispersión cruzada por prisma y un único mecanismo de inyección de carga (CID) como detector de estado sólido. La longitud de onda de la radiación absorbida es específica para cada elemento, lo que permite su identificación¹. Mientras que la intensidad de la radiación a esa longitud de onda específica es proporcional a la cantidad del elemento en la muestra.

El análisis de los elementos en el espectrofotómetro y en el espectrómetro, exige la puesta en disolución de las muestras. Para ello, se disolvieron las muestras mediante HF para el análisis de los elementos alcalinos (Na y K) de las muestras, y la disgregación con un fundente, mezcla de Na_2CO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ para el resto de los elementos.

2.4. SUPERFICIE ESPECÍFICA

El área de la superficie específica de las muestras fue calculada a partir de las isotermas de adsorción/desorción de N_2 medidas a 77 K mediante un equipo FlowSorb II 2300. Las muestras fueron desgasificadas previamente a 200 °C durante 30 minutos. A partir del valor de la monocapa del gas adsorbido, se puede conocer el área de la superficie específica mediante la ecuación (2.1) de Brunauer, Emmett y Teller² (BET):

$$\frac{p}{V(p^0 - p)} = \frac{1 + (c - 1)}{V_m c} \cdot \frac{p}{p^0} \quad (2.1)$$

donde V_m es el volumen de la monocapa, c es una constante, p es la presión de equilibrio y p^0 es la presión de saturación del vapor. V es el volumen de gas adsorbido a una presión relativa (p/p^0) expresada en cm^3g^{-1} en condiciones normales. De la pendiente de la gráfica de $p/V(p^0 - p)$ frente a p/p^0 se puede obtener el valor del volumen de la monocapa a partir de la parte lineal de la representación donde se produce la adsorción de la monocapa (2.2):

$$V_m = \frac{1}{s + i} \quad c = \frac{s}{i} + 1 \quad (2.2)$$

donde s es la pendiente e i es la ordenada en el origen.

2.5. ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS)

Los análisis realizados mediante XPS de las muestras preparadas con nanopartículas de Ni, Cu, Ag, Au y Fe, fueron realizados con un espectrómetro VG ESCALAB 210 equipado con un analizador de electrones semiesférico y usando un monocromador de Mg- K_{α} para la fuente de rayos X ($h\nu = 1253.6$ eV). La presión base en la cámara de análisis se mantuvo en un rango de 1 a $3 \cdot 10^{-10}$ mbar durante la adquisición de datos. El analizador operó en el modo de paso continuo de energía y la energía de resolución del espectrofotómetro fue de 0.4 eV con una radiación Mg- K_{α} a una energía de paso de 20 eV. Esta técnica tiene un carácter superficial, la profundidad de la medida que se alcanzó en las muestras fue de 2 a 3 nm. A partir de la medida de los electrones emitidos por las muestras se puede obtener información complementaria de su composición química. La técnica de XPS permite cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie, así como obtener información acerca del estado de oxidación de los metales y su geometría de coordinación en función de la posición de las bandas (energía de ligaduras de los electrones)³.

2.6. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (IR)

Los espectros infrarrojos de las muestras se midieron en un espectrofotómetro de IR Bruker IF66 v/s, por transformada de Fourier. Las muestras se dispersaron en una matriz de KBr en una concentración menor del 1% y se prensaron uniaxialmente a 4 MPa. A partir de las bandas de absorción obtenidas se pueden identificar los distintos grupos funcionales que aparecen en la muestra. Por otro lado, del desplazamiento de las bandas, se puede obtener información acerca de los cambios en los enlaces de la estructura.

2.7. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE

El espectro óptico de reflectancia difusa de las muestras en polvo se obtuvo sobre una pastilla prensada de KBr y pintada con una suspensión de las muestras en acetona en el rango de 300 a 750 nm mediante un espectrofotómetro Cary 500 con una célula de reflectancia difusa.

La medida de la reflectancia difusa se emplea para medir muestras en polvo o con una superficie rugosa. Para reproducir el espectro se empleó la ecuación (2.3) de Kulbeka-Munk⁴ que relaciona la reflectancia con la absorbancia.

$$A=2R/(1-R) \quad (2.3)$$

Por otro lado, se midió la transmitancia y la absorbancia de las muestras de sepiolita en polvo embutidas en una resina, mediante un estrofotómetro UV-VIS Varian Cary 4000. Las muestras se embutieron para facilitar su manejo con una concentración del 0.1 % en peso del metal correspondiente (Ag, Cu y Au), en una resina epoxy (Epofix Resin EPOES) con un índice de refracción muy similar al de la sepiolita, y que polimeriza a temperatura ambiente al mezclar con un endurecedor (Epofix EPOAR), adquiriendo una dureza adecuada para el pulido.

Las muestras se pulieron en una máquina pulidora de la casa STRUERS, compuesta por dos elementos: un cabezal, modelo RotoForce-4, provisto de un revólver giratorio con capacidad para seis muestras, el cual controla la carga aplicada y el tiempo de pulido, acoplado a una plataforma con dos platos giratorios modelo RotoPol-22, que permite controlar la velocidad de giro de los mismos. El paño empleado era de neopreno poroso y la suspensión empleada como abrasivo era de CeO de 1 μm de tamaño suministrada por la casa BUHELER.

2.8. RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR

Las medidas de resonancia magnética nuclear se realizaron sobre las muestras de sepiolita con aluminio. Mediante esta medida se puede obtener información acerca de la coordinación de los átomos de aluminio y así, se puede determinar su situación en la estructura del silicato.

Las medidas se realizaron en un espectrómetro Bruker MSL-400 a 104.26 MHz. Todas las medidas se llevaron a cabo a 295 K con campo magnético externo de 9.4 T. El espectro fue obtenido después de una excitación de $\pi/8$ (2 μs) e intervalos entre acumulaciones sucesivas de 5 s. Como referencia para medir los valores del desplazamiento químico, se empleó una solución 1 M AlCl_3 . El muestreo de la señal de RMN fue realizado con un tiempo de retardo de 0.2 y 4 μs para analizar el espectro completo (2.5 MHz) y la transición central (125 KHz).

2.9. ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Esta técnica proporciona información del estado químico, número de coordinación y simetría de los ligandos. El espectro Mössbauer de las muestras de hierro, óxidos de hierro y la aleación de hierro-cobalto, en la matriz de sepiolita se obtuvieron a diferentes temperaturas en el modo de transmisión mediante un espectrómetro de aceleración constante equipado con una fuente de $^{57}\text{Co}(\text{Rh})$ y un circuito cerrado de refrigeración por He. Todos los espectros fueron ajustados por ordenador y el desplazamiento isomérico fue referido al centro del espectro del $\alpha\text{-Fe}$ a temperatura ambiente. El espectro se obtiene midiendo la absorción nuclear en función de la energía de rayos γ . Como las diferencias de energías requeridas son pequeñas, la energía de los rayos γ se puede variar por el movimiento de la fuente a bajas velocidades ($\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$). La forma del espectro Mössbauer viene determinada por tres contribuciones: el desplazamiento isomérico, la interacción eléctrica cuadrupolar y la interacción magnética hiperfina (o efecto Zeeman nuclear)^{5,6} (Fig. 2.1). Las interacciones hiperfinas proporcionan información sobre el estado de los átomos. El desplazamiento isomérico, y en menor proporción, el desdoblamiento cuadrupolar, pueden determinar el estado de ionización y el grado de covalencia. Las interacciones cuadrupolares pueden usarse como un método para diferenciar el entorno magnético de los iones en la muestra.

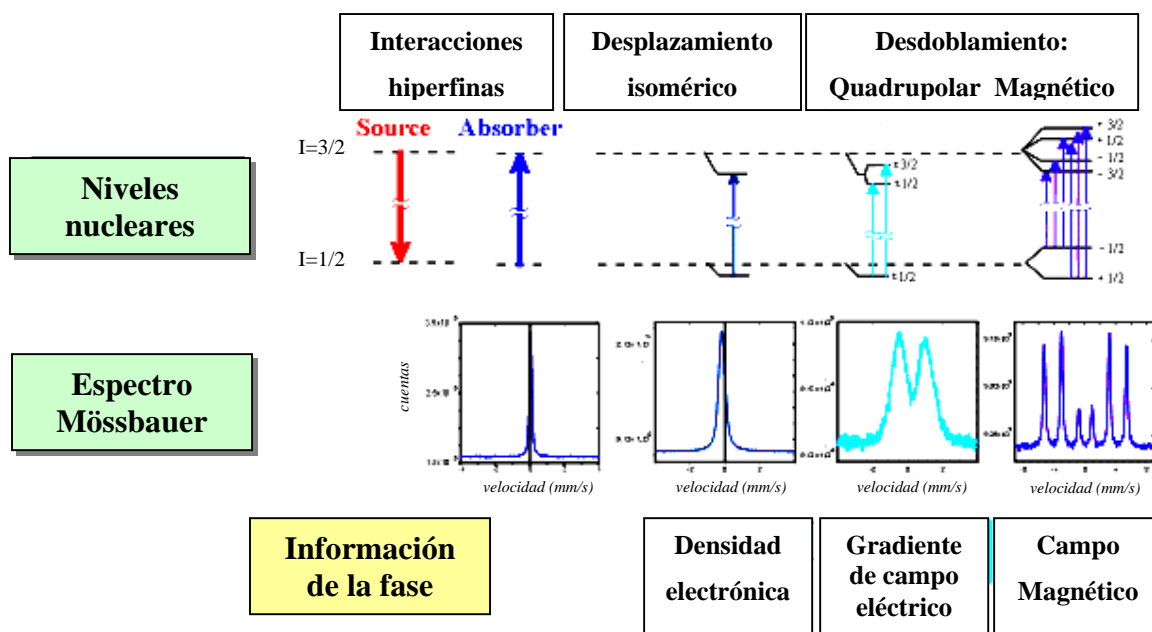


Figura 2.1. Esquema del espectro Mössbauer.

Además, esta técnica permite detectar el comportamiento superparamagnético de las partículas. Las partículas superparamagnéticas muestran un singlete o doblete en el espectro Mössbauer por encima de la temperatura de bloqueo de las partículas, mientras que por debajo de esta aparece un sextete en el espectro. Mediante la medida de un rango de temperaturas es posible estimar la distribución del tamaño de partícula.

2.10. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

2.10.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (MET)

El estudio morfológico de las muestras obtenidas se llevo a cabo mediante micrografías electrónicas de transmisión (MET) y de alta resolución, obtenidas en los equipos JEOL FXII y JEM 2000 operando a 200 keV con un límite de resolución de aproximadamente 3 Å y en un JEOL ARM de alta resolución con un límite de resolución de 1.2 Å, operando a 1250 keV. En esta técnica se emite un haz de electrones desde un filamento que pasa a través de una lente electrónica condensadora hasta que interacciona con la muestra o cerca de la lente objetivo^{7,8}. Después de interaccionar con la muestra, la radiación se dirige hacia una serie de lentes adicionales para finalmente, proyectar la imagen en una pantalla.

Las micrografías electrónicas de transmisión se obtuvieron depositando una gota de la suspensión formada por una pequeña cantidad de las muestras en polvo dispersadas mediante ultrasonidos en un disolvente volátil (acetona), sobre una rejilla de Cu de 3 nm de diámetro. La rejilla se encuentra recubierta por una fina capa de polímero y posteriormente, de una capa de carbón depositado mediante evaporación, ambas transparentes a los electrones. La capa de carbón debe ser lo suficientemente ancha como para proteger al polímero de la elevada energía del haz de electrones y evitar así su degradación. La evaporación del disolvente se lleva a cabo a temperatura ambiente, en un desecador para evitar posibles contaminaciones.

2.11. MEDIDAS MAGNÉTICAS

2.11.1. MEDIDA DEL CICLO DE HISTÉRESIS

Las propiedades magnéticas de las partículas de Ni, Co y Fe en la matriz de la sepiolita, fueron medidas en un magnetómetro de muestra vibrante ML-VSM9, compuesto por dos bobinas detectoras entre las que se coloca la muestra, vibrando con una frecuencia constante de 55 Hz (*Fig. 2.2*). La amplitud de la vibración se fijó entre 1.5 y 0.1 mm en función de la señal de la muestra. El movimiento periódico de la muestra genera un flujo que atraviesa las bobinas, dando lugar a una fuerza electromotriz proporcional al momento magnético de la muestra. El límite de sensibilidad del equipo es de aproximadamente 10^{-6} emu. Se midió la imanación de cada muestra en función del campo aplicado en un rango de temperaturas comprendido entre 5 y 300 K, para evaluar la dependencia de las propiedades magnéticas de las muestras con la temperatura. El campo magnético máximo que se aplicó en estas medidas fue de 5 T.

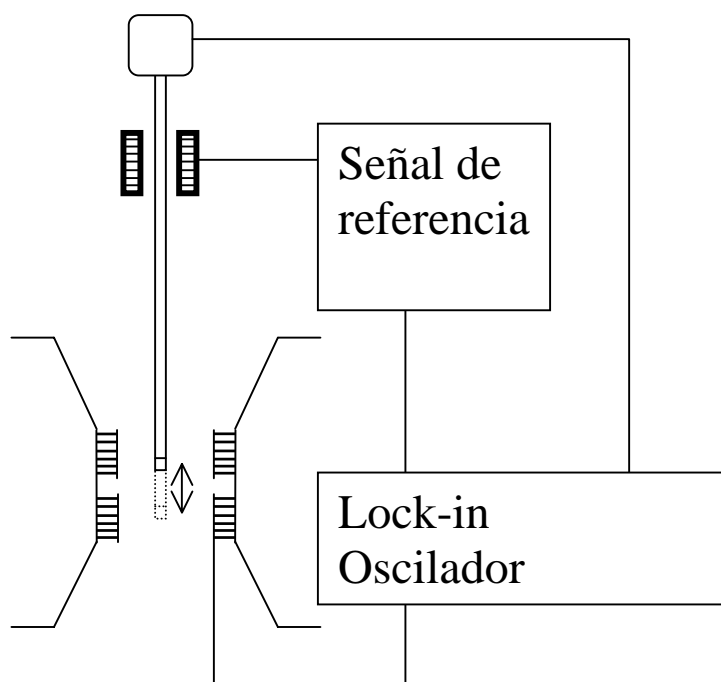


Figura 2.2. Esquema general de un magnetómetro de muestra vibrante

2.11.2. CURVAS ZFC-FC

La medida de la magnetización se realizó enfriando las muestras previamente desde temperatura ambiente hasta 5 K en presencia de un campo magnético aplicado por un lado, y en su ausencia por el otro (*“field cooled/zero field cooled”*). A continuación, en ambos casos se calentó la muestra hasta 300 K con un pequeño campo aplicado de 100 Oe. De este modo, en la medida obtenida enfriando en ausencia de campo magnético (*ZFC*), los dipolos magnéticos se encuentran orientados al azar a 5 K. A esta temperatura, los núcleos no tienen suficiente energía térmica ($K_B T$) para rotar. Sin embargo, al elevar la temperatura desde los 5 K, aumenta la energía térmica de modo que los momentos magnéticos se alinean en la dirección del campo magnético aplicado, dando lugar a un incremento en el momento magnético. Por otro lado, en el caso de la medida del enfriamiento aplicando un campo (*FC*), los dipolos magnéticos se enfrían a 5 K orientados en la dirección del campo aplicado. Una vez a esta temperatura, se calienta la muestra hasta 300 K en presencia de un campo, la agitación térmica proporciona la energía necesaria para que los dipolos magnéticos se orienten al azar disminuyendo el momento magnético resultante. Las medidas de estas curvas de magnetización permiten obtener información acerca de la distribución de barreras de energía y medir la temperatura de bloqueo de los materiales, a partir de las cuales se puede determinar el tamaño de las partículas. El punto en el cual la curva del *ZFC* y la del *FC* coinciden se conoce como temperatura de bloqueo del material. Por debajo de esta temperatura no hay suficiente energía térmica para desbloquear los dipolos magnéticos, de tal manera que el material se comporta como ferro- o ferrimagnético. Por encima de esta temperatura, el material se comporta como paramagnético.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de materiales* Ed Biblioteca de Ciencias 3, **2002**.
- ² S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am Chem. Soc.* **1938**, 62, 309.
- ³ J.F. Watts. *An introduction to Surface Analysis by XPS and AES* Ed. John Wiley & Sons **2003**.
- ⁴ G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy*, Ch. IV, pp. 103-163 (J.E. Lohr, Transl). Springer-Verlag, Berlin **1969**.
- ⁵ N.N. Greenwood, T.C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman & Hall, **1971**.
- ⁶ P.A. Solheid, *Mössbauer: Revisited*, The IRM Quarterly, **1998**, Vol. 8, 3.
- ⁷ D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*, Vol. 1, Plenum Press, New York, **1996**.
- ⁸ L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*, Vol. 36, 4th ed., Springer, New York, **1997**.

CAPÍTULO III

*SÍNTESIS DE NANOPARTÍCULAS DE
PLATA SOPORTADAS EN MATRICES DE ALÚMINA*

3.1. ESTRUCTURAS CRISTALINAS DE LAS DIFERENTES FASES DE LA ALÚMINA

En una primera etapa en este estudio se han elegido tres fases de la alúmina que poseen morfologías muy diferentes (alfa, eta y delta) como matriz para la deposición de nanopartículas de plata, debido a su estabilidad química, pureza y a las diferentes características microestructurales y superficiales que presentan. De modo que, la fase de la alúmina puede influir en el tamaño, morfología y dispersión de las nanopartículas que se obtienen.

El sistema alumina/plata ha sido ampliamente estudiado para aplicaciones en catálisis, especialmente en la reacción de epoxidación del etileno^{1,2} y en la hidrogenación de compuestos aromáticos^{3,4}. Sin embargo, no hay un estudio sistemático en la literatura acerca de la morfología de las nanopartículas, la cual es fundamental para poder emplear estos materiales en las nuevas tecnologías, tales como la amplificación de la señal Raman (SERS)^{5,6} e infrarrojo (SEIRA)⁷, en microelectrónica y en el almacenamiento de datos ópticos⁸.

La alúmina es uno de los materiales más usados a escala industrial. Se puede obtener directamente de la naturaleza mediante el proceso de descomposición de hidróxidos de aluminio descrito por Bayer. De la descomposición térmica del hidróxido de aluminio se obtienen las diferentes fases cristalográficas de la alúmina⁹. Existen cinco formas cristalinas en función del hidróxido, trihidróxido u oxihidróxido empleado: Gibbsita o Hydrargilita (gamma- $\text{Al}(\text{OH})_3$), Bayerita (alfa- $\text{Al}(\text{OH})_3$), Nordstrandita (beta- $\text{Al}(\text{OH})_3$), Boehmita (gamma- $\text{Al}(\text{OOH})$) y Diaspora (alfa- $\text{Al}(\text{OOH})$). Aunque la fase más abundante en la naturaleza es la gibbsita, la más estable es la bayerita debido a la alta simetría que presenta su estructura de tipo brucita.

La estructura inicial de los precursores condiciona la fase de la alumina obtenida mediante la descomposición térmica (*Fig. 3.1*). Dos parámetros que deben controlarse son el tamaño de partícula y la cinética de la descomposición. Durante este proceso, la pérdida progresiva de agua conduce a la formación de las distintas alúminas de transición. Hay alúminas con una cristalografía intermedia entre la alúmina hidratada y la alfa alúmina. Las diferentes alúminas de transición coexisten generalmente en una mezcla de las formas dependiendo del precursor empleado y de las condiciones de

descomposición. Las alúminas de transición transforman a alfa alúmina^{10,11} por encima de los 1200 °C.

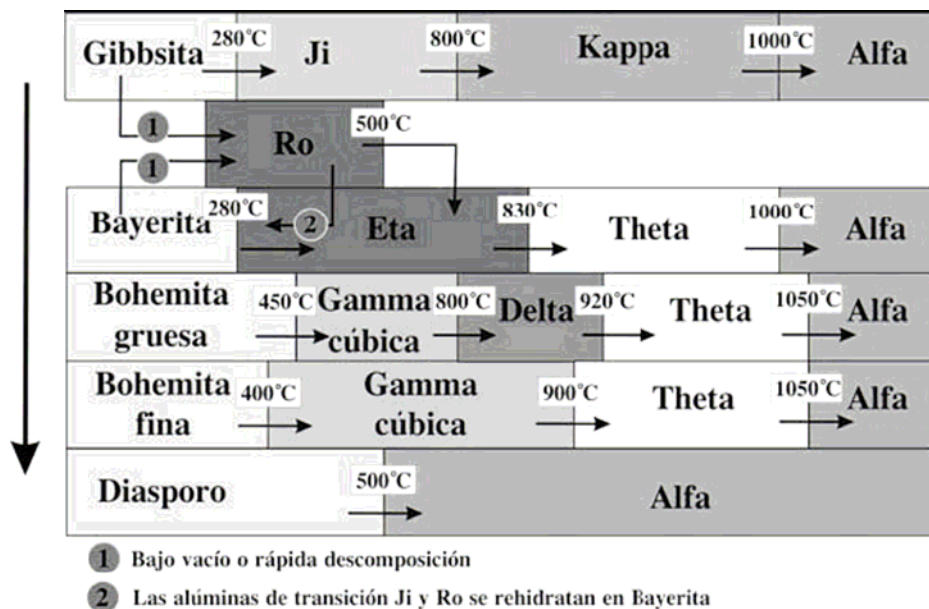


Figura 3.1. Rutas de procesamiento comunes para la obtención de las diferentes fases de la alúmina.

La característica principal de las alúminas de transición es su microporosidad y su superficie específica. El volumen de los poros, el área específica y la calidad de la superficie, depende del proceso de descomposición térmica del precursor (trióxido u oxihidróxido) y del tamaño de partícula (tabla 3.1).

Precursor	Descomposición Térmica	Superficie Específica máxima	Volumen de Microporos	Carácter ácido de la superficie
Bayerita	250 °C lenta	400 m ² /g	0.2-0.3 cm ² /g	Ácida
Gibbsita	250 °C lenta	300 m ² /g	0.2-0.3 cm ² /g	Débilmente ácida
Gibbsita	1000 °C rápida	350 m ² /g	0.2-0.3 cm ² /g	Débilmente ácida
Bohemita	500 °C lenta	150 m ² /g	0.05-0.1 cm ² /g	Neutra
Bohemita acicular	500 °C lenta	350 m ² /g	Sin poros	Ácida

Tabla 3.1. Características de los precursores de la alúmina.

Después de la deshidratación completa de los hidroxilos, el producto obtenido no es la fase α de la alúmina.

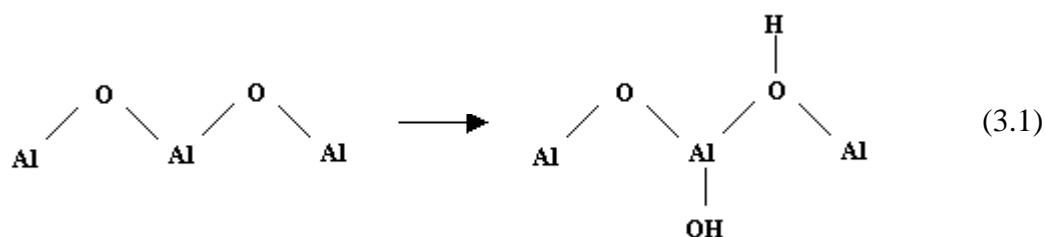
Las características físicas de los distintos tipos de alúminas de transición pueden resumirse en la tabla 3.2

Alúmina de Transición	Grupo Cristalográfico	Volumen de Microporos	Superficie Específica máxima	Acidez
JI	Monoclínica pseudohexagol	0.2-0.3 cm ² /g Finos y laminares	300 m ² /g	Débilmente ácido
KAPPA	Cúbica o hexagonal	Grandes y laminares	50 m ² /g	
RO	Amorfa	0.2-0.3 cm ² /g	350 m ² /g	Débilmente ácido
ETA	Espinela	0.2-0.3 cm ² /g Finos y laminares	400 m ² /g	Ácido
THETA	Monoclínica	Grandes y laminares	-----	
GAMMA Tetragonal	Tetragonal	0.05-0.1 cm ² /g Finos y laminares	150 m ² /g	Neutra
DELTA	Ortorrómbica o tetragonal	-----	20 m ² /g	
GAMMA Cúbica	Tetragonal	Sin microporos	350 m ² /g	Ácida

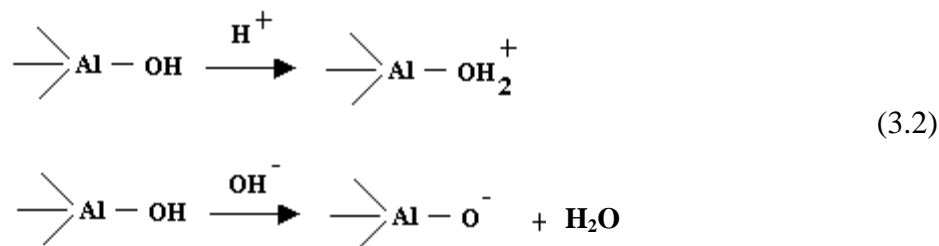
Tabla 3.2. Características de las diferentes fases de la alúmina.

Las alúminas de transición pueden dividirse en dos grandes grupos en función del empaquetamiento que presenten: fcc (cúbico centrado en las caras) y hcp (hexagonal compacto). De la distribución de los cationes aluminio dentro de la red de aniones oxígeno en capa grupo resultan las distintas estructuras. Las alúminas de transición que presentan un empaquetamiento fcc son las fases γ (cúbica), η (cúbica), θ (monoclínica), y δ (tetragonal u ortorrómbica), mientras que las alúminas que presentan un empaquetamiento hcp son las fases α (romboédrica), κ (ortorrómbica), y χ (hexagonal).

El área superficial de las alúminas de transición es tan activa, que el agua que contiene el ambiente reacciona con la alúmina formando de una manera reversible, hidroxilos tal y como se muestra en la ecuación 3.1.



Sobre la superficie de las alúminas de transición se encuentran los átomos de Al y O, los cuales representan centros ácidos y básicos de Lewis respectivamente; y los hidroxilos, que tendrán un comportamiento ácido o básico de Brönsted dependiendo de cómo estén unidos a la estructura y del medio en el que se encuentran. En medio acuoso, estos hidroxilos se comportan de manera diferente dependiendo del pH (ecuación 3.2).



Por lo tanto, no todos los OH⁻ son equivalentes. En el caso de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, existen cinco posibles situaciones para la formación del hidróxido (*Fig. 3.2*). Estas situaciones difieren por la densidad electrónica de los átomos de oxígeno, por lo tanto, en la fortaleza del carácter ácido o básico. De modo que las propiedades del área superficial dependen de la morfología de las partículas.

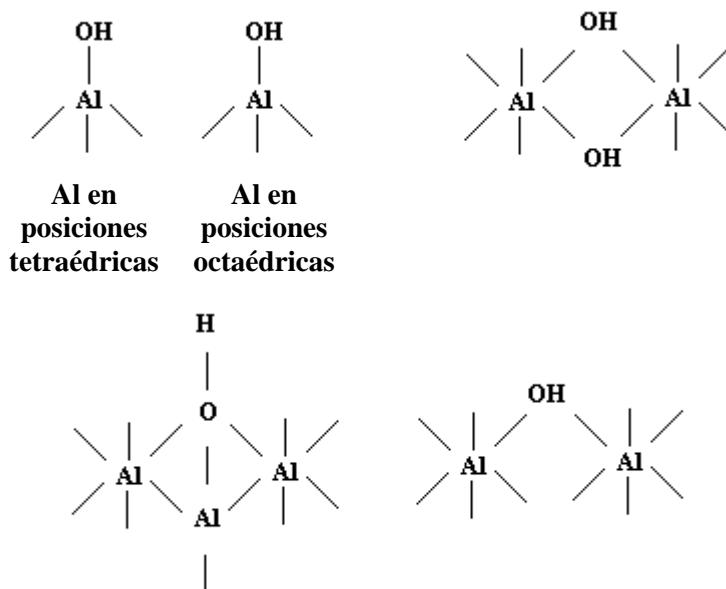


Figura 3.2. Posibles situaciones para la formación del hidróxido.

De entre todas las fases de la alúmina, se seleccionaron tres fases de la alúmina con estructuras y superficies específicas distintas. Por un lado, se empleó la fase alfa de la alúmina como matriz.

El corindón o α - Al_2O_3 es el óxido de aluminio estable termodinámicamente¹². Cristaliza en el sistema hexagonal-romboédrico¹³, de grupo espacial D_{3d}^6 o $R\bar{3}C$. La estructura del corindón puede presentarse con un empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) de iones O^{2-} formando capas paralelas al plano (0001). Cada Al^{3+} está coordinado octaédricamente con seis iones O^{2-} . Solo 2/3 de los intersticios octaédricos son ocupados por aluminios para mantener el balance de cargas. Así, la red está constituida por capas alternas de iones O^{2-} y Al^{3+} .

Existen tres ordenamientos diferentes de las capas de la α - Al_2O_3 en función de la posición de los sitios vacantes. Llamando a las capas de O^{2-} A y B, y a las de Al^{3+} a, b y c, la secuencia completa de apilamiento de las capas es: A-a-B-b-A-c-B-a-A-b-B-c-A.

La α - Al_2O_3 es la fase más usada debido a la gran cantidad de aplicaciones que presenta tales como estructurales (cerámicas técnicas), ópticas, térmicas, eléctricas y en biomateriales debido a su buena resistencia mecánica, alta dureza, elevada resistencia al desgaste, buena estabilidad térmica, resistencia a la corrosión y su biocompatibilidad.

La fase eta de la alúmina también se usó como matriz. Esta fase tiene una estructura de tipo espinela¹⁴. Mientras que en la espinela normal la celda unidad está constituida por 32 iones oxígeno y 24 iones metálicos (Me^{3+} y Me^{2+}), en el caso de la fase eta, solamente 21 y 1/3 de las posiciones catiónicas son ocupadas por los cationes Al^{3+} . La fase eta está ligeramente deformada tetragonalmente, siendo el grado de deformación dependiente del contenido de hidroxilos. El 35% de los cationes Al^{3+} está situados en posiciones tetraédricas, mientras que las vacantes catiónicas están distribuidas en las posiciones octaédricas y tetraédricas. El empaquetamiento cúbico compacto de los iones O^{2-} en la estructura de la fase eta está desordenada unidireccionalmente en la dirección perpendicular al eje c con respecto al precursor de bayerita¹⁵.

3. 1.1. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES DE PARTIDA

La estructura de la fase delta de la alúmina esta relacionada con la de la fase gamma. La estructura de la fase gamma es también de tipo espinela pero los defectos se ordenan a lo largo de un eje cuaternario induciendo una superestructura tetragonal. El ordenamiento de la fase delta a largo alcance se incrementa con respecto a la de la fase gamma, de modo que la celda unidad puede describirse como un triple bloque de espinela. La fase delta no aparece como una transición en la secuencia de descomposición de la bayerita o bohemita gelatinosa. La formación de los bloques triples de espinela requiere un reordenamiento estructural.

Por último se empleó la fase delta de la alúmina. Esta fase fue suministrada por la compañía Teclink (Alemania). La fase delta se obtuvo por spray plasma a alta temperatura ($>1800^{\circ}\text{C}$). La solidificación de la alúmina por spray plasma sobre un sustrato frío da lugar, normalmente, a la fase gamma de la alúmina que mediante recocido se transforma en la fase delta y si continua el recocido se forma la fase alfa¹⁶.

Se realizó un espectro de IR de las alúminas de partida para determinar la presencia de grupos orgánicos usados normalmente, como agentes defloculantes (*Fig. 3.3*). Los espectros se midieron a través de unas pastillas prensadas de las alúminas con una matriz de KBr.

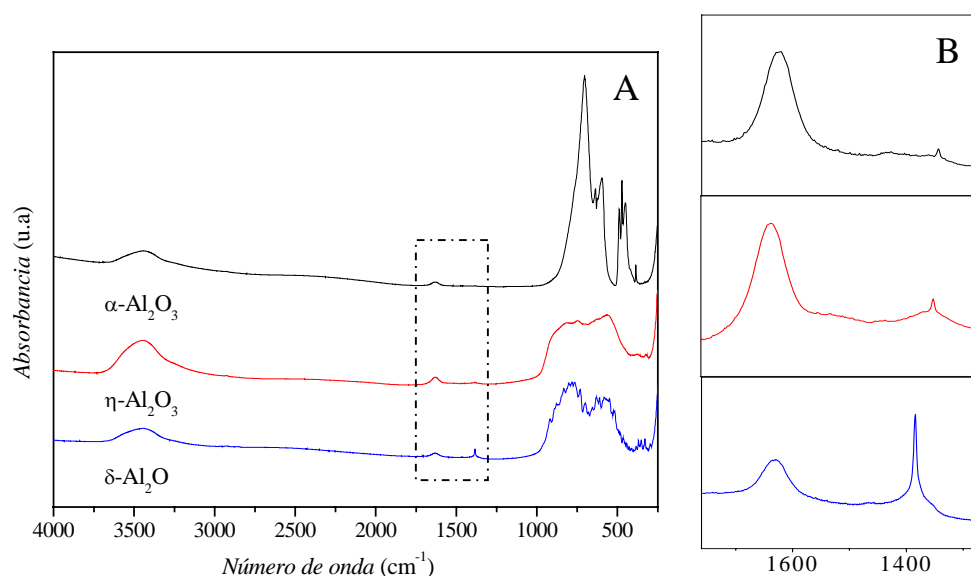


Figura 3.3. Espectros IR de las matrices de alúmina (A). Detalle de las bandas entre 1750 cm^{-1} y 1360 cm^{-1} (B).

En estos espectros de IR se observan en primer lugar una banda ancha entre los 3656 y 3250 cm^{-1} correspondiente a las frecuencias de vibración del agua adsorbida sobre la superficie de la alúmina y a los grupos hidroxilo de la alúmina. Se observa claramente que la banda de la fase eta es la más intensa indicando una mayor cantidad de agua adsorbida. Esto está de acuerdo con el hecho de que la fase eta es la fase que presenta un mayor contenido de grupos OH^- sobre su superficie, ya que es la que se obtiene a una menor temperatura de descomposición del hidróxido precursor.

Entre 1650 cm^{-1} y 1350 cm^{-1} aparecen dos bandas correspondientes a la frecuencia de deformación de las moléculas de agua y a la presencia de grupo carboxilatos y carbonatos¹⁷ (C-O). Las bandas que aparecen por debajo de los 900 cm^{-1} corresponden a las vibraciones del enlace¹⁸ Al-O y a las de los compuestos orgánicos que se adicionan a las alúminas de partida y que son típicos para cada tipo de alúmina, debido a las diferentes condiciones en el proceso de obtención.

3.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS DE $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$

Las nanopartículas metálicas de Ag soportadas en alúmina se obtuvieron mediante un procesamiento por vía húmeda, empleando como precursores: CH_3COOAg (Aldrich) y diferentes polvos de alúmina submicrónica: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (AA04 Sumitomo, Japón), $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Sumitomo, Japón) obtenida por deshidroxilación de un precursor oxihidróxido (Bayerita)⁹ y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Teclink, Alemania) producida por spray plasma a alta temperatura.

La deposición de las nanopartículas de plata sobre los polvos de alúmina se llevó a cabo mezclando una solución 3 M de acetato de plata con una suspensión acuosa de cada una de las fases de la alúmina, de modo que la concentración final de Ag en alúmina fuera del 1 % en volumen. Se eligió una concentración muy diluida de Ag en la alúmina para poder observar el plasmón de superficie de las partículas de plata.

La suspensión resultante fue calentada a 70 °C con agitación magnética constante, para conseguir una mejor homogenización, y posteriormente fue secada a 120 °C en una estufa durante 24 horas para eliminar el disolvente. Una vez seco, el polvo fue reducido en atmósfera de 90%Ar/10%H₂ a 350 °C durante 2 horas, obteniéndose así tres polvos de distinta coloración, en función de la fase de la alúmina empleada y del tamaño de las nanopartículas metálicas depositadas. Esta coloración es el resultado de la resonancia del plasmón de superficie de las nanopartículas de Ag, tal y como se verá posteriormente.

3.3. CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

3.3.1. ESTUDIO MEDIANTE DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Se realizó la difracción de rayos X de las muestras obtenidas, en un equipo Bruker AXS Mod. D8 Advance con radiación K_α de Cu (*Fig. 3.4*). En esta figura se observan las reflexiones de Bragg de la plata metálica en cada una de las fases de la alúmina, antes y después del tratamiento térmico (nº de ficha ICDD: 870720). La presencia de plata metálica en las muestras obtenidas antes del proceso de reducción, está de acuerdo con el hecho de que se haya formado una cierta cantidad de AgO en el proceso de obtención y que se haya descompuesto rápidamente¹⁹ a 120 °C.

A partir de los difractogramas obtenidos (Fig. 3.4), se puede deducir que el pico de difracción de la plata en el caso de la fase η de la Al_2O_3 es el más ancho de los tres, lo cual parece indicar que esta fase presenta las nanopartículas de plata con el tamaño medio cristalino más pequeño.

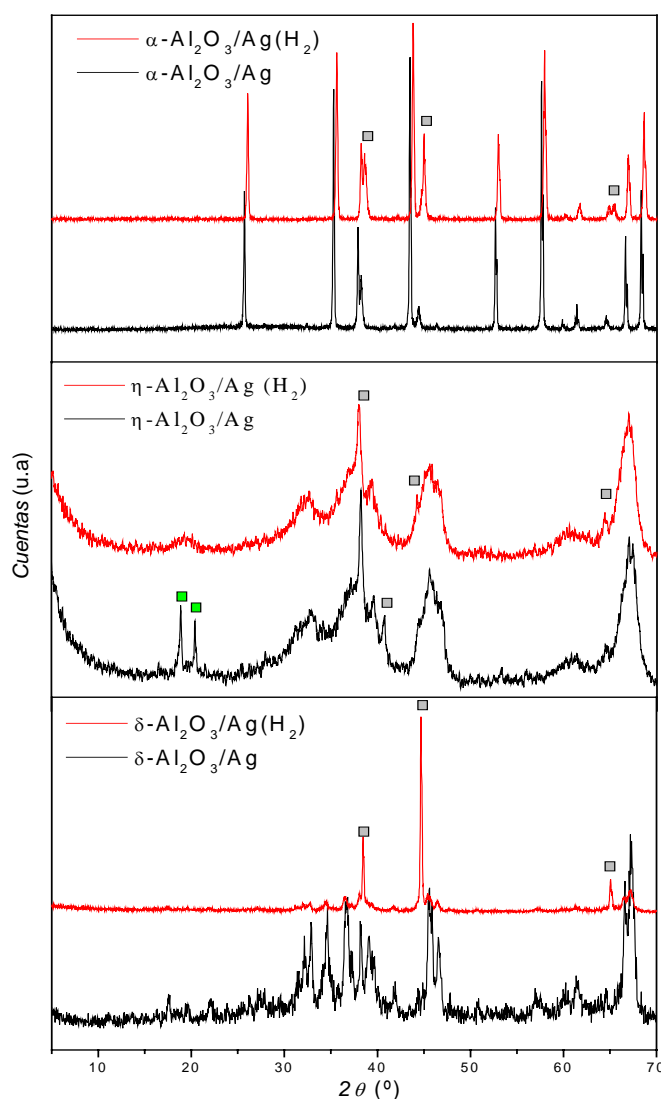


Figura 3.4. Difracción de RX de las muestras $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/n\text{Ag}$ (A), $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/n\text{Ag}$ (B) y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/n\text{Ag}$ (C). Los picos de la plata y de la bayerita han sido indicados mediante cuadrados grises y verdes respectivamente.

La fase alfa presenta los picos de difracción de intensidad intermedia y la fase delta las mayores intensidades, y por lo tanto el mayor tamaño de partícula. Esto se podrá confirmar a partir del estudio microestructural realizado.

En el caso de la fase eta de la alúmina sin reducir, se observan los picos de difracción del precursor oxihidróxido, la bayerita. El difractograma de rayos X de las

fases eta y gamma son muy similares debido a su baja cristalinidad y a la semejanza de sus estructuras, por lo que la presencia del precursor (bayerita, n° de ficha ICDD: 770117) indica que se trata de la fase eta (tabla 3.1).

3.3.2. ANÁLISIS TÉRMICO DIFERENCIAL (ATD) Y

TERMO-GRAVIMÉTRICO (TG)

En el análisis térmico diferencial representado en la figura 3.5, se observan dos picos exotérmicos correspondientes a la pérdida del agua adsorbida por la matriz de alúmina y a la reducción de la plata metálica. La reducción del Ag_2O a Ag tiene lugar desde los 150 °C (reducción lenta) hasta los 300 °C (reducción rápida)¹⁹.

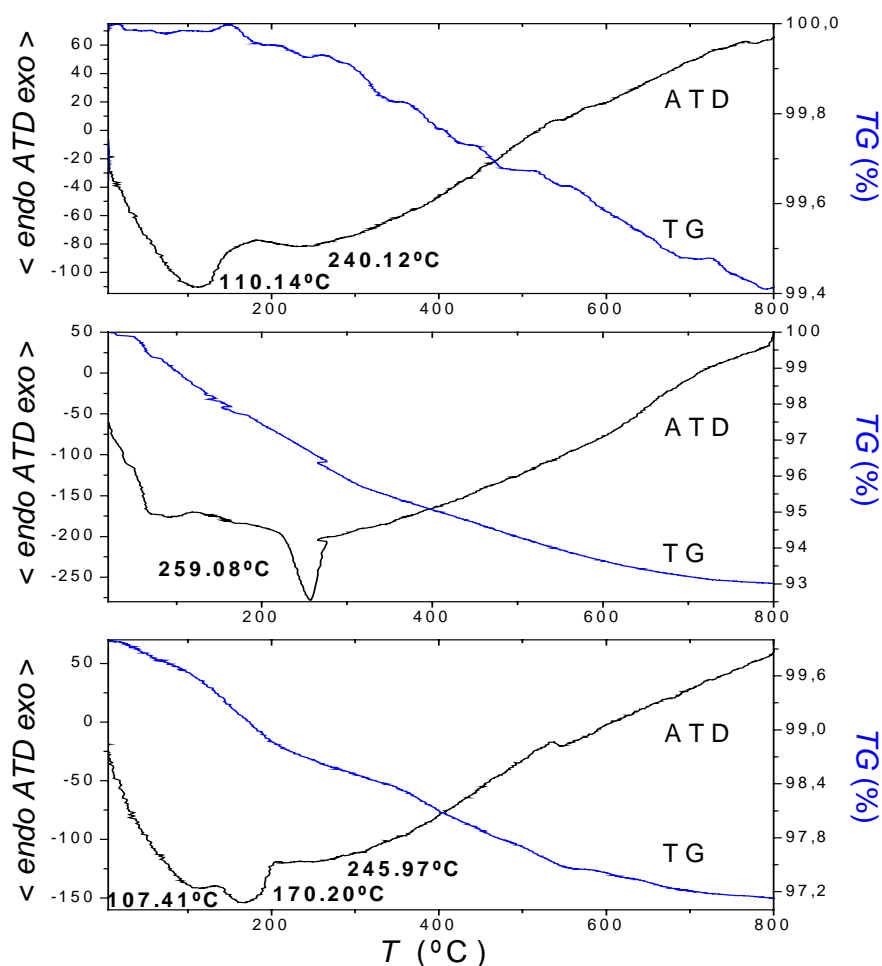


Figura 3.5. ATD y TG de las muestras $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{nAg}$ (A), $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{nAg}$ (B) y $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{nAg}$ (C).

En el caso de la fase alfa, el pico correspondiente a la reducción de la plata es el menos pronunciado, debido a que esta fase presenta la mayor cantidad de plata reducida en el precursor por la reducción espontánea a 100 °C del óxido de plata (II). La fase eta presenta un único pico exotérmico a 259 °C, a esta temperatura se produce la reducción de la plata adsorbida sobre la alúmina porosa y la descomposición completa de la bayerita utilizada como precursor de la eta alúmina, tal y como se vio en los rayos X. Por último, la fase delta presenta un pico exotérmico poco pronunciado a 246 °C y otro más pronunciado a 170 °C. Estos picos corresponden a la reducción de la plata, debido a que en esta fase las nanopartículas de plata son más grandes y solo una pequeña cantidad se encuentra adsorbida sobre la superficie, por lo que la reducción tiene lugar a una temperatura más baja¹⁹.

3.3.3. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

El estudio del tamaño de las partículas de plata así como los aspectos morfológicos se llevó a cabo mediante micrografías electrónicas de transmisión (MET) y de alta resolución, obtenidas en los equipos JEOL FXII y JEM 2000 operando a 200 keV y en un JEOL ARM HRTEM operando a 1250 keV.

En el caso de la fase α - Al_2O_3 se obtuvieron nanopartículas plata de entre 10 y 20 nm de diámetro sobre su superficie (*Fig. 3.6*).

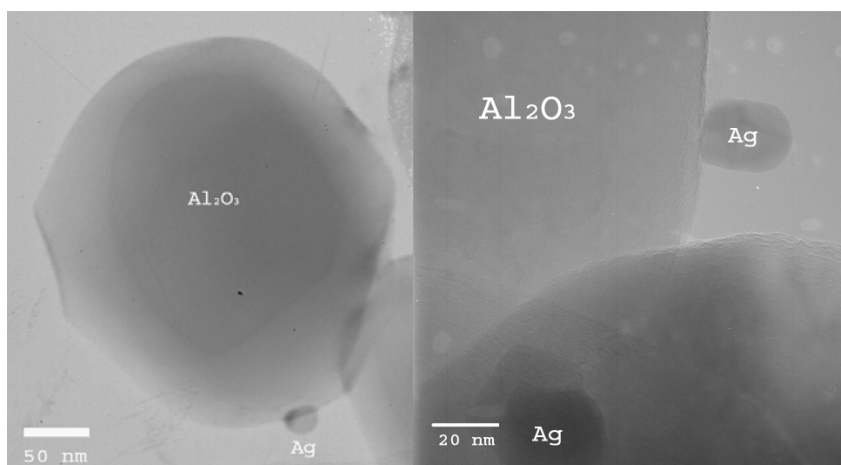


Figura 3.6. Micrografías obtenidas por MET correspondientes a nanopartículas de plata depositadas sobre la superficie de α - Al_2O_3 .

Una visión con más detalle de la interfase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$ revela la presencia de una capa delgada de unos 4 nm de espesor de fase amorfa que recubre completamente la superficie de las partículas de alúmina, la cual está en contacto con la plata (*Fig. 3.7*).

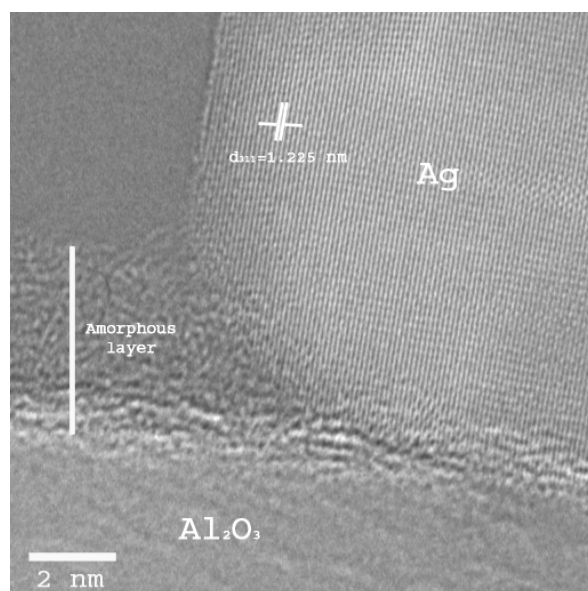


Figura 3.7. Micrografías obtenidas por M.E.T. de alta resolución de la interfase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3/n\text{Ag}$.

Los cristales de alúmina son relativamente grandes (300 nm) y su superficie se encuentra recubierta por una capa de hidróxido como consecuencia del procesado del polvo en agua destilada⁹. En este sentido, el precursor de plata tiende a precipitar sobre esta capa de hidróxido.

En el caso de la fase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, las nanopartículas de plata fueron muy difíciles de detectar mediante MET debido a su pequeño tamaño, de modo que se realizó un estudio microestructural mediante MET de alta resolución donde se encontró una pequeña cantidad de cristales plata (*Fig 3.8*).

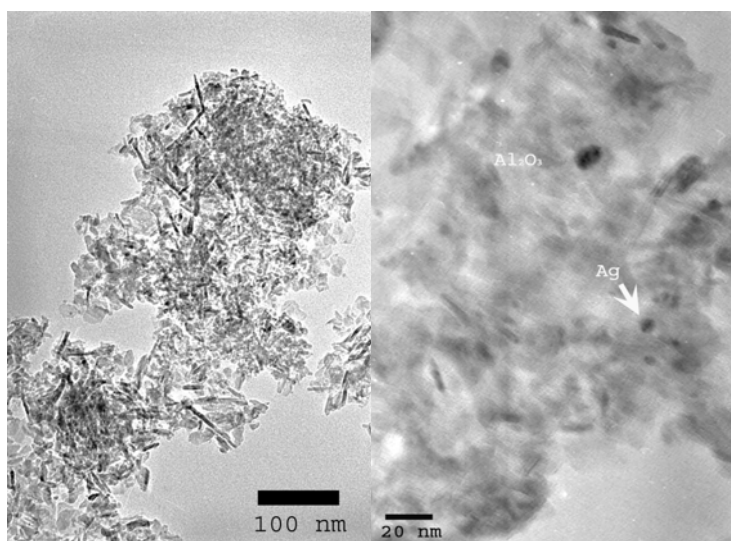


Figura 3.8. Micrografías obtenidas por MET correspondientes a nanopartículas de plata depositadas sobre la superficie de η -Al₂O₃.

A partir del estudio de las micrografías electrónicas y del patrón de difracción de rayos X, se puede deducir que la fase eta de la alúmina es la menos cristalina y más porosa de las tres fases consideradas (Fig. 3.9).

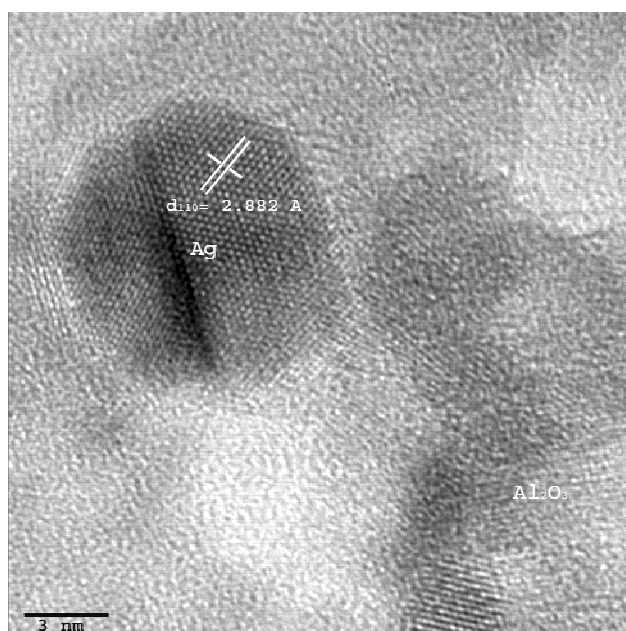


Figura 3.9. Micrografías obtenidas por MET de alta resolución de la interfase η -Al₂O₃/nAg.

Como consecuencia del proceso de síntesis, las partículas de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ aparecen como agregados pobremente cristalizados con una gran fracción de porosidad abierta. En este sentido, los cationes Ag^+ pueden interaccionar con la gran superficie altamente activa de la alúmina para producir un gran número de pequeños centros de nucleación de Ag_2O . Esta fase presenta el tamaño de partícula de plata más pequeño de las tres muestras de $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ consideradas (menor de 5 nm). Además, de acuerdo al contraste y textura de las nanopartículas de plata, parece que la mayoría de ellas se encuentran en el interior de los poros de las partículas de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En el caso de la muestra $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$, una gran fracción de partículas de plata tienen un tamaño superior a 20 nm, debido a que nuclean y crecen fuera de la superficie de las partículas de alúmina. Las partículas de plata más pequeñas están localizadas sólo en regiones específicas de la superficie de la $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, tal y como puede verse en la figura 3.10.

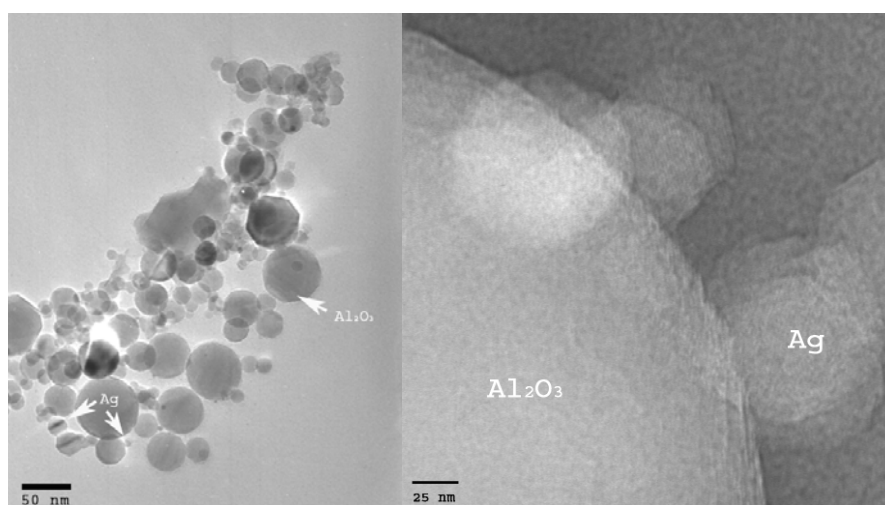


Figura 3.10. Micrografías obtenidas por MET correspondientes a nanopartículas de plata depositadas sobre la superficie de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

A partir de las micrografías de alta resolución de esta muestra, cabe resaltar la ausencia de fase amorfa recubriendo las partículas esféricas de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Fig. 3.11).

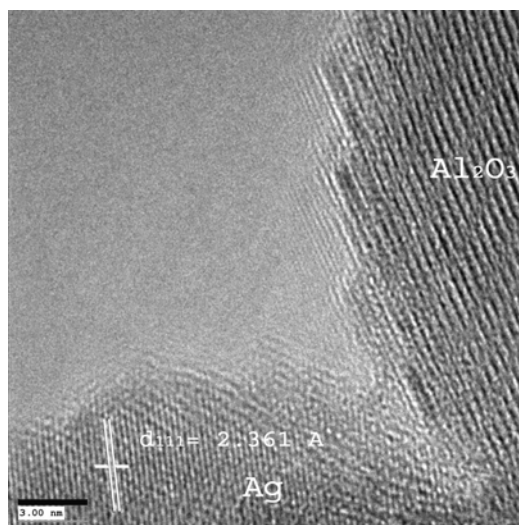


Figura 3.11. Micrografías obtenidas por MET de alta resolución de la interfase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{nAg}$.

En el caso de la fase delta, las partículas de alúmina parecen estar libres de recubrimiento amorfo por lo que tan sólo se encuentra una pequeña cantidad de nanopartículas de plata unidas a la superficie de la $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, principalmente en las regiones superficiales con facetas en la interfase. Estas regiones presentan la energía superficial más elevada, así que es posible que los cationes Ag^+ precipiten allí para estabilizarla⁹. Sin embargo, la disponibilidad de estos centros de nucleación sobre las partículas de $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es limitada, por lo que la mayor parte de las partículas de plata crece fuera de la superficie de la $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

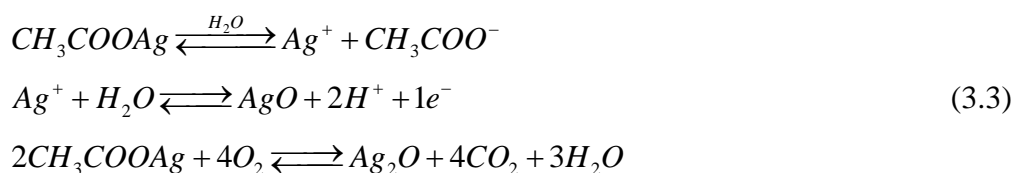
El área de la superficie específica (BET) de las distintas fases fue medida mediante un equipo FlowSorb II 2300, ya que a partir de los resultados obtenidos, parece clara la necesidad de una matriz con una elevada superficie específica, para obtener una gran cantidad de nanopartículas. Como resultado se obtuvo que la fase $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta la mayor superficie específica ($151 \text{ m}^2/\text{g}$), de aquí que tenga el menor tamaño y la mayor cantidad de nanopartículas de plata. Esta superficie es dos órdenes de magnitud mayor que la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($3 \text{ m}^2/\text{g}$) y muy superior a la $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($36 \text{ m}^2/\text{g}$).

3.4. MECANISMO DE FORMACIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

A partir de los resultados obtenidos se puede establecer que el mecanismo que opera en la reacción de deposición de las nanopartículas de plata por vía húmeda es el siguiente: por un lado, el comportamiento ácido de los cationes Al^{3+} (electropositivos y con huecos electrónicos) en la superficie y básico de Lewis de los aniones O^{2-} (electronegativos y con pares de electrones libres), hace que la alúmina reaccione con las moléculas de agua. Debido al carácter dipolar de las moléculas de agua, se producen interacciones fuertes entre los cationes Al^{3+} y el oxígeno del agua, y entre los aniones O^{2-} y los protones del agua, generándose enlaces hidroxilo en la superficie de la alúmina (ecuación (3.1.)). Posteriormente se produce la fisorción de moléculas de agua mediante interacciones dipolo-dipolo con los grupos hidroxilo.

Por otro lado, se produce la disociación parcial del acetato de plata en agua²⁰ (ecuación (3.3)). El acetato de plata no disuelto, se absorbe sobre los átomos de oxígeno a través de los pares de electrones libres. La cantidad de grupos hidroxilo en la superficie depende de la fase de la alúmina y del método de obtención de esta (descomposición de hidróxidos, plasma,...). De las tres fases de estudio, la fase delta es la que presenta una menor superficie específica debido a que ha sido obtenida mediante spray plasma, por lo que no se genera nada más que una pequeña cantidad de OH^- en la superficie debido a la quimisorción de moléculas de agua. La solución resultante del acetato de plata en agua con la alúmina, se calienta evaporándose el agua y precipitando el acetato y el óxido de plata (I), a través de los OH^- de la superficie de la alúmina^{9,21}.

El acetato de plata se descompone por acción de la luz y el calor dando lugar a la nucleación de los óxidos de plata (I) y (II).



El óxido de plata (II) a su vez, se descompone a 100 °C produciendo plata metálica. Durante el proceso de secado, los cationes quimisorbidos juegan el papel de centros de nucleación.

Por lo tanto, en función de las características estructurales de la alúmina empleada como matriz, del número de centros activos presentes en esta y su cristalinidad, se puede controlar la precipitación de la nanopartículas de plata en la superficie de la matriz como en el caso de la $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o embebidas en su interior como en la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ T. Miyadera *App. Cat. B* **1997**, 13, 157-165.
- ² A. Ayame, Y. Uchida, H. Ono, M. Miyamoto, T. Sato, H. Hayasaka, *App. Cat. A: General* **2003**, 244, 59-70.
- ³ A.G. Boudjahem, S. Monteverdi, M. Mercy, D. Ghanbaja and M.M. Bettahar, *Cat. Letters* **2002**, 84, 115-121.
- ⁴ R. Molina and G. Poncelet, *J. Cat.* **2001**, 199, 162-170.
- ⁵ G. Chumanov, K. Sokolov, B.W. Gregory, T.M. Cotton, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9466-9471.
- ⁶ G.R. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J.A. Davis, A.P. Guthrie, M.B. Hommer, M.A. Jackson, P.C. Smith, D.G. Walter, M.J. Natan, *Science* **1995**, 267, 1629-1632.
- ⁷ C. Pecharromán, A. Cuesta, C. Gutiérrez, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, 563, 91-109.
- ⁸ L.J. Kepley, D.D. Sackett, C.M. Bell, T.E. Mallouk, *Thin Solid Films* **1992**, 208, 132.
- ⁹ K. Wefers, C. Misra, Oxides and Hydroxides of Alumium ; *alcoa Technical Paper* 19; Revised : Alcoa Laboratories : Pittsburgh, PA, **1987**.
- ¹⁰ P.K. Sharma, V.V. Varadan, and V.K. Varadan, *J. Eur. Ceram. Soc.* **2003**, 23, 5, 659-666.
- ¹¹ I. Levin, and D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, 81, 8, 1995-2012.
- ¹² G.A. Rankin, H.E. Merwin, *J. Am. Chem. Soc.*, **1916**, 38, 568.
- ¹³ J. Toofan, and P.R. Watson, *Surface Science* **1998**, 401, 2, 162-172.
- ¹⁴ H.C. Stumpf, A.S. Russell, J.W. Newsome, and C.M. Tucker, *Ind. Eng. Chem.*, **1950**, 42, 1398-1403.
- ¹⁵ B.C. Lippens, and J.H. DeBoer, *Acta Crystallogr.*, **1964**, 17, 1312-1321.
- ¹⁶ P. Souza Santos, H. Souza Santos, S.P. Toledo, *Mater.Res.*, **2000**, 4, 104.

¹⁷ M.H. Alvarado, Sinterización y desarrollo microestructural de compuestos nanoestructurados Al₂O₃-YAG. Tesis doctoral Universidad de Oviedo. Oviedo. **2004**. 211 p.

¹⁸ J.J. Fripiat, L.J. Alvarez, S.J. Sánchez, M.E. Martínez Morales, J.M. Saniger, and N.A. Sánchez, *App. Cat. A: General*. **2001**, 215, 1-2, 91-100.

¹⁹ *Ullmann's Encyclopedia Industrial Chemistry*, 6th Edición, Wiley-VCH. Weinheim. Germany **2002**.

²⁰ D.R. Lide, in: E.D. Chief, *Handbook of Chemistry and Physics*, 82nd Edición, CRC Press, Boca Raton, Fl **2002**, p. 8-123.

²¹ E.A. Kotomin, J. Maier, Y.F. Zhukovskii, D. Fuks, S. Dorfman. *Mat. Science and Engineering C* **2003**, 23, 247-252.

CAPÍTULO IV

MÉTODOS DE SÍNTESIS DE

MATERIALES COMPUESTOS NANOESTRUCTURADOS

BASADOS EN UNA MATRIZ DE SEPIOLITA

4.1. MATERIALES DE PARTIDA

Como se ha visto en el capítulo anterior, la necesidad de emplear una matriz con una elevada superficie específica resulta fundamental en el proceso de obtención de nanopartículas dispersas. En la deposición de nanopartículas de plata en las diferentes fases de la alúmina, se comprobó que la fase de mayor superficie específica es la que presenta un menor tamaño de partícula y una mejor dispersión. En este sentido, se eligió a la sepiolita como matriz. La sepiolita es un silicato magnésico hidratado que pertenece al grupo de los filosilicatos pseudolaminares. Su composición química es $\text{Si}_{12}\text{Mg}_8\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ y su estructura puede describirse como un ordenamiento de capas tipo talco, separadas por canales paralelos¹(Fig. 4.1). Esta estructura produce partículas aciculares que contienen canales abiertos con dimensiones de $3.6 \text{ \AA} \times 10.6 \text{ \AA}$ a lo largo de los ejes de la partícula, en lugar de las estructuras laminadas típicas que presentan otras arcillas como la bentonita, caolinita o el talco. Contrariamente a la mayoría de los filosilicatos, la sepiolita tiene una capacidad de intercambio iónico muy reducida, pero presenta la mayor superficie específica ($300 \text{ m}^2/\text{g}$).

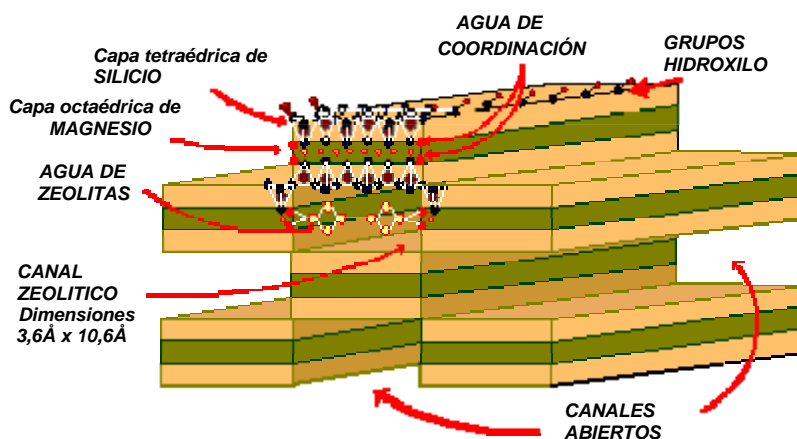


Figura 4.1. Estructura de los canales de la sepiolita.

Como ya se ha mencionado, la sepiolita no es una arcilla muy común debido a sus características estructurales^{2,3} y a sus escasos yacimientos en el mundo. El depósito situado en la región de Vallecas-Vicálvaro (Madrid) es uno de los más importantes debido a su pureza y a sus reservas, supone el 70 % de las reservas mundiales⁴. Aunque la mayor producción va destinada a aplicaciones como material absorbente, principalmente como camas de gatos, están empezando a comercializarse otras

aplicaciones como aditivos en la comida de animales, portadores de insecticidas y herbicidas, agentes decolorantes, aditivos reológicos, en el refinamiento de aceite, tratamiento de aguas residuales, eliminación de olores y en la industria del papel⁵⁻⁸.

La sepiolita no se sintetiza a escala de laboratorio, debido a que es inestable en medio ácido y básico a elevada temperatura y a que cristaliza fácilmente otro silicato en su lugar, la esmectita. Por otro lado, los métodos de obtención propuestos en la literatura a partir de geles de silicato de magnesio, necesitan una elevada cantidad de sepiolita (20 % en peso) como semilla para su obtención⁹⁻¹².

Las características estructurales de la sepiolita¹³ y su gran superficie específica (tabla 4.1), hacen de ella una matriz idónea para la obtención de nanopartículas monodispersas de metal u óxido metálico, evitándose los problemas de coalescencia que presentan dichas nanopartículas y los problemas de salud que puede provocar su uso^{14,15}.

Dimensiones de las fibras de la Sepiolita	Longitud (nm)	200-2000
	Anchura (nm)	10-30
	Espesor (nm)	5-10
Sección transversal de los canales (nm)		0.36x1.06
Area superficial B.E.T (m ² /g)		320
Porosidad – adsorción N ₂ 2-20 nm (cm ³ /g)		0.40
Porosidad total (cm ³ /g)		0.70
Punto de fusión (°C)		1.550
Dureza (Mohs)		2.0-2.5
Capacidad de intercambio catiónico (meq/100g)		10.15
Índice de Refracción		1.5

Tabla 4.1. Características de la sepiolita.

Como material de partida en el proceso de obtención se empleó una sepiolita natural suministrada por la empresa Tolsa, la cual fue purificada y micronizada por vía húmeda para obtener un producto final con un contenido en sepiolita de más del 95 %

en peso y un tamaño por debajo de 1 μm . El análisis químico de la sepiolita de partida se muestra en la tabla 4.2.

Si	Fe	Ca	Ti	Al	Mg	Na	K	Mn
27.999	0.532	0.150	0.114	1.561	14.956	0.089	0.573	0.023

Tabla 4.2. Análisis químico de la sepiolita

Para llevar acabo el análisis de los elementos alcalinotérreos, K y Na, mediante fotometría de llama, se disolvieron las muestras en HF. El resto de los elementos se realizaron mediante ICP-OES disolviendo las muestras a partir de su disgregación con un fundente, mezcla de Na_2CO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

En el estudio para la preparación de materiales nanoestructurados se emplearon diferentes tipos de precursores de una serie de metales y óxidos metálicos que se recogen en la tabla 4.3.

Metal	Precursor	Casa	Pureza (%)
Cu	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99
	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99
	$\text{Cu}(\text{SO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99
Fe, $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y Fe_3O_4	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Fluka	≥ 98
	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Fluka	> 99.5
Ni	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99.99
	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Merck	> 99.99
Ag	AgNO_3	Meyerk	> 99.9
Au	HAuCl_4 30% en peso (HCl)	Aldrich	99.99
Al	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	≥ 98
Co	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Fluka	≥ 98
Ru	$\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Aldrich	99.98
Pd	PdCl_2	Aldrich	> 99.9

Tabla 4.3. Precursores metálicos.

Estos precursores se disuelven en agua o en condiciones ácidas según su naturaleza. Los metales se seleccionaron en función de su radio de hidratación, que debe ser similar al del catión Mg^{2+} . El contenido del catión hidratado decrece con el incremento del tamaño del catión, lo cual se atribuye a una restricción en el espacio intercrystalino de las moléculas de agua en el interior de los canales¹⁶.

4.2. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE SEPIOLITA CON METAL

La sepiolita en polvo fue dispersada en agua con una concentración del 10 % en peso. Esta suspensión fue acidificada hasta un pH comprendido entre 0 y 2 con HNO_3 , HCl o H_2SO_4 en función de la sal metálica empleada como precursor. Después, 150 ml de esta suspensión de sepiolita fue mezclada con 100 ml de cada solución acuosa o ácida, del metal correspondiente. Se prepararon dos concentraciones de metal en sepiolita, la concentración de la sal metálica (nitrato, cloruro o sulfato) fue ajustada de modo que la cantidad final de metal en la sepiolita fuera de un 15 % y un 50 % en peso.

La suspensión resultante fue homogenizada con una fuerte agitación en un agitador Silverson. Posteriormente, se elevó el pH mediante la adición de una solución 1 M de NaOH hasta un pH comprendido entre 5.0 y 8.0 en función del pH de precipitación del metal empleado (tabla 4.4).

	Cu	Fe	Ni	Ag	Au	Al	Co	Ru	Pd
pH	5.5	8.0	6.0	6.0	7.0	7.0	8.0	8.0	6.0

Tabla 4.4. pH de precipitación de los metales.

La precipitación se llevó a cabo bajo agitación constante. Finalmente, la suspensión se filtró a vacío y se lavó con agua desionizada con una resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$ para eliminar los restos de sal formados en la precipitación. El filtrado se secó a 150°C durante 12 horas y se molió en un molino de bolas. El polvo obtenido fue reducido en un rango de temperaturas comprendido entre 100 y 800°C en una atmósfera de $90\%\text{Ar}/10\%\text{H}_2$ para obtener las partículas metálicas. La temperatura de reducción se varió ligeramente dependiendo del tipo de metal, pero en la mayoría de los casos una temperatura de 550°C fue suficiente para obtener las nanopartículas metálicas. El proceso seguido se encuentra representado en la figura 4.2.

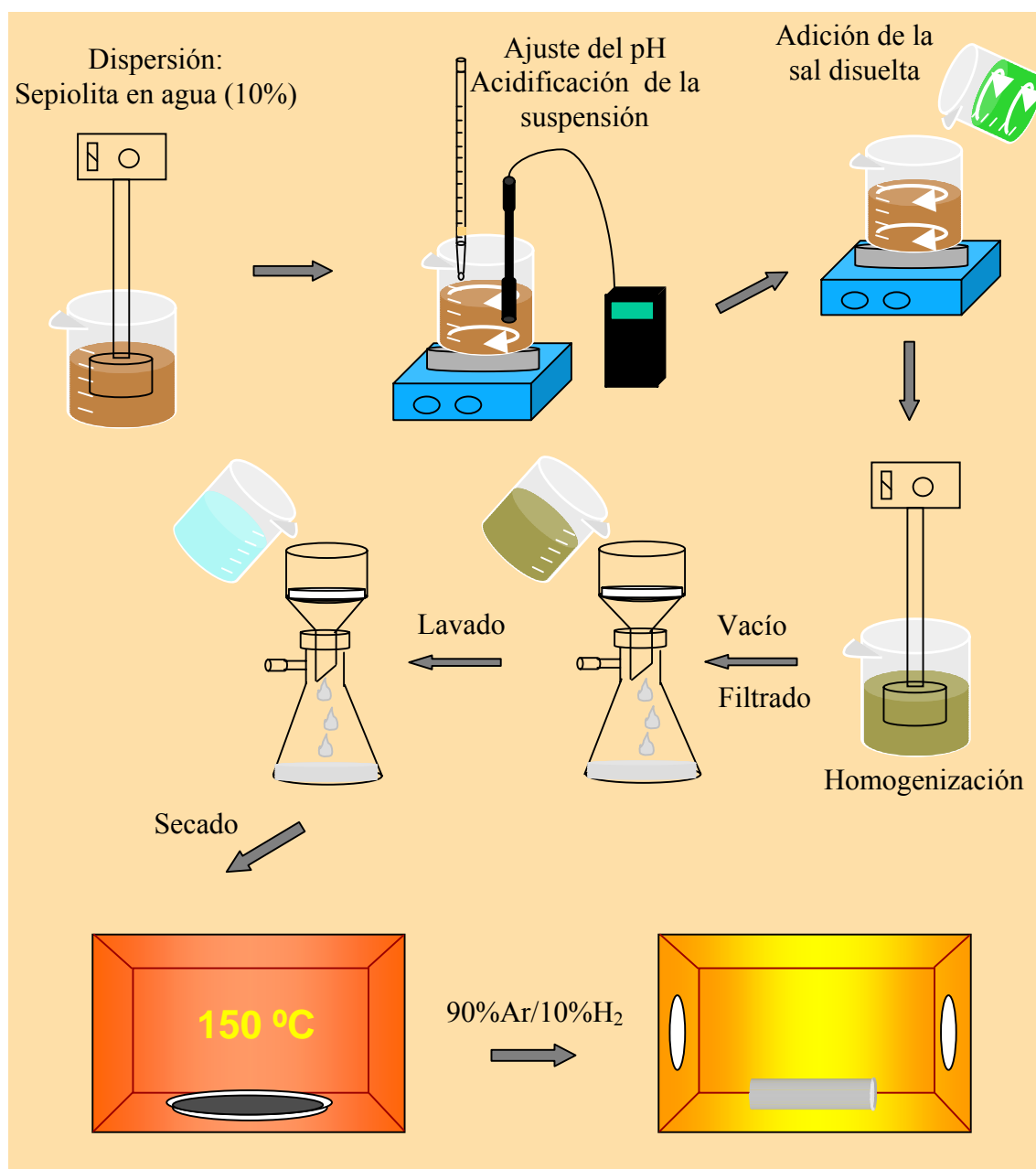


Figura 4.2. Esquema del proceso de preparación.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ K. Brauner, A. Preisinger, *Tschermaks Mineral. Petrogr. Mitt.*, **1956**, 6, 120.
- ² M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1997**, 8, 251-256.
- ³ A.A. Goktas, Z. Misirli, T Baykara, *Ceramics International*, 1997, 23, 305-311.
- ⁴ M. Willi, *Industrial Minerals*, 48-53, February **2002**.
- ⁵ J. Santaren, *Modern Paint and Coatings*, **1993**, 68-72.
- ⁶ A. Neaman and A. Singer, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **2000**, 64, 427-436.
- ⁷ M. Alkan, G. Tekin, H. Namli, *Microporous Materials* **2005**, 84, 75-83.
- ⁸ M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M.S. Celik, *Water Research* **2003**, 37, 224-232.
- ⁹ R. Birsoy, *Clays and Clay minerals* **2002**, 50, 6, 736-745.
- ¹⁰ M. Özdemir, I. Kipçak, *Clays and Clay minerals* **2004**, 52, 6, 714-720.
- ¹¹ T. Mizutani, Y. Fukushima, A. Okada, O. Kamigaito, *Clay minerals* **1991**, 26, 441-445.
- ¹² A. Abtahi, *Clay minerals* **1985**, 20, 521-523.
- ¹³ Datos suministrados por la compañía Tolsa S.A.
- ¹⁴ G. Oberdörster, "Headache for nanoparticles", *Materials today March*, **10** (2004).
- ¹⁵ "The Royal Society & The Royal Academy of Engineering", *Nanoscience and nanotechnologies*, July, 35-51 (**2004**).
- ¹⁶ M.F. Brigatti, C. Lugli, L. Poppi, *Applied Clay Science* **2000**, 16, 45-57.

CAPÍTULO V

*MODELO DE FORMACIÓN DE
NANOPARTÍCULAS EN UNA MATRIZ DE SEPIOLITA*

5.1. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DE PREPARACIÓN

El procedimiento seguido en la preparación de las muestras consta principalmente, de tres etapas. En primer lugar, la sepiolita dispersada en agua se acidifica para lixiviar los cationes Mg^{2+} de ésta, por lo que se estudiará la influencia que tiene la lixiviación en la estructura de la sepiolita. A continuación, se añade la sal metálica disuelta, por lo que se estudiará como varía la situación del metal en función del tratamiento previo de la matriz. La última etapa consiste en elevar el pH de la suspensión, filtrarla y secar el polvo obtenido. Una vez seco, se trata térmicamente en atmósfera de hidrógeno para reducir el metal. En esta etapa se estudiará como varía la temperatura de reducción del metal así como los cambios sufridos en la estructura en función de los tratamientos previos.

5.1.1. ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN ÁCIDA

Para determinar las condiciones óptimas en la preparación de las muestras de sepiolita con metal, es necesario realizar un estudio acerca del proceso de lixiviación de los cationes magnesio de la estructura de la sepiolita, para generar vacantes octaédricas sin que se modifiquen las características estructurales de la matriz. La cantidad a lixiviar debe ser la justa para que la estructura de canales pueda plegar sin que colapse y por lo tanto, cierre los canales. Para ello se realizó un seguimiento de la estructura de la sepiolita mediante distintas técnicas: análisis químico, difracción de rayos X y espectroscopia IR de una muestra de sepiolita tratada a pH= 2 y 0 en función del tiempo de lixiviación.

Como resultado se obtuvo que al tratar la sepiolita a pH= 2, que son las condiciones normales de lixiviación propuestas en la literatura¹, la cantidad de cationes magnesio lixiviados era muy baja, entorno al 13.86 % en peso de los cationes Mg^{2+} permanecen en la estructura frente al 15% de la sepiolita de partida. Mientras que para el caso de la muestra tratada a pH= 0 la cantidad de cationes magnesio lixiviado es bastante mayor como se puede ver en la tabla 5.1.

	Sepiolita de partida	pH= 2 1 h	pH= 0				
			1 h	2 h	3 h	6 h	24 h
Mg^{2+}	15 %	13.86 %	10 %	9 %	6 %	2 %	1.5 %

Tabla. 5.1. Análisis químico de los cationes Mg^{2+} en las muestras de sepiolita tratadas en medio ácido durante distintos tiempos.

5.1.1.1. Estudio mediante difracción de rayos X y BET de las muestras lixiviadas

La difracción de rayos X es una técnica que proporciona una gran cantidad de información acerca de la cristalinidad y la estructura de los materiales implicados en el proceso de obtención. Por un lado, el estudio comparativo de la anchura de los picos correspondientes a la matriz de la sepiolita permite conocer el grado de amorfización sufrida durante el ataque ácido o en el proceso de la deshidratación de la matriz. Del mismo modo, la anchura de los picos de difracción correspondientes al metal da información sobre el tamaño de las nanopartículas.

Los cambios en la estructura de la sepiolita en las muestras tratadas a pH= 0 se hacen claramente evidentes para tiempos de lixiviación mayores de 1 h, donde se produce la amorfización progresiva de la estructura, como se puede ver en los difractogramas mostrados en la figura 5.1.

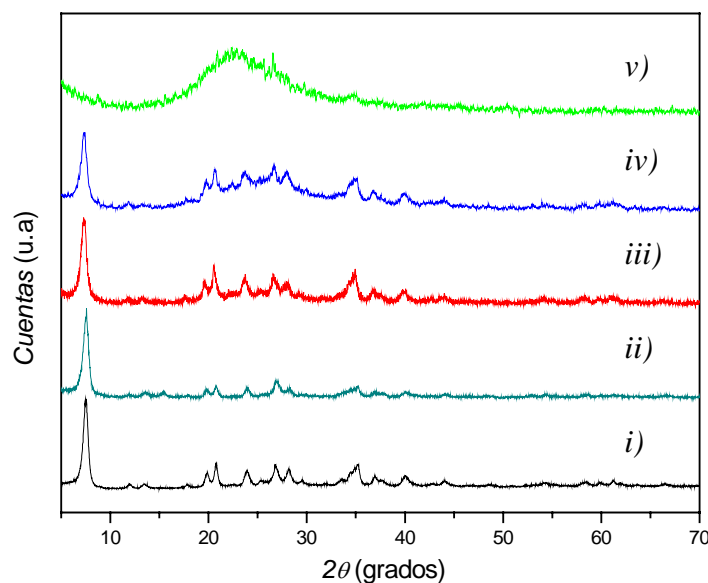


Figura 5.1. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita tratada a pH= 2 (ii), a pH= 0 1 h (iii), 2 h (iv) y 24 h (v).

La amorfización de la estructura modifica la superficie específica tal y como se puede observar en la tabla 5.2. La superficie específica de las fibras aumenta debido a la rotura de la estructura ocasionada por la disolución parcial de la capa de tetraedros de silicio y la formación de grupos silanoles. Sin embargo, la disolución de la capa octaédrica de Mg^{2+} , provoca el colapso de la estructura y la formación de los grupos siloxanos².

	Sepiolita				
	Sin tratar	pH= 0			
		1 h	2 h	6 h	24 h
B.E.T. (m ² g ⁻¹)	320	315	453	435	398

Tabla. 5.2. Superficie específica de las muestras de sepiolita tratada a pH= 0 durante distintos tiempos.

Por lo tanto, un tratamiento ácido a pH= 0 prolongado aumenta la superficie específica de la estructura así como su amorfización. De este modo, se debe buscar un compromiso entre la formación de la mayor cantidad de silanoles sin que se produzca el colapso de la estructura, donde la superficie específica disminuye. Por otro lado, para un mismo tiempo de lixiviación ácida, se lixivia una menor cantidad de cationes Mg²⁺ a pH= 2 que a pH= 0, por lo que para conseguir la situación óptima de lixiviación se requerirán tiempos más largos de reacción.

Los cambios sufridos en la estructura de la sepiolita mediante el tratamiento ácido se verán claramente manifestados mediante espectroscopia infrarroja.

5.1.1.2. Estudio mediante espectroscopia IR de las muestras lixiviadas

La variación en el contenido de magnesio de la estructura de la sepiolita, modifica el espectro de IR de ésta. La sepiolita presenta cinco bandas características que se encuentran recogidas en la tabla 5.3.

	Sepiolita				
	Mg(OH) trioctaédrico	Mg(OH) dioctaédrico	OH agua de coordinación	OH agua zeolítica	
$\lambda^{-1}(\text{cm}^{-1})$	3690	3626	3560	3420	3256

Tabla. 5.3. Frecuencias de vibración de la sepiolita sin tratar entre 3700 y 3200 cm⁻¹.

En los espectros de la figura 5.2 se observa como aumenta la banda correspondiente a las frecuencias producidas por las vibraciones de las moléculas de agua en función del tratamiento de lixiviación.

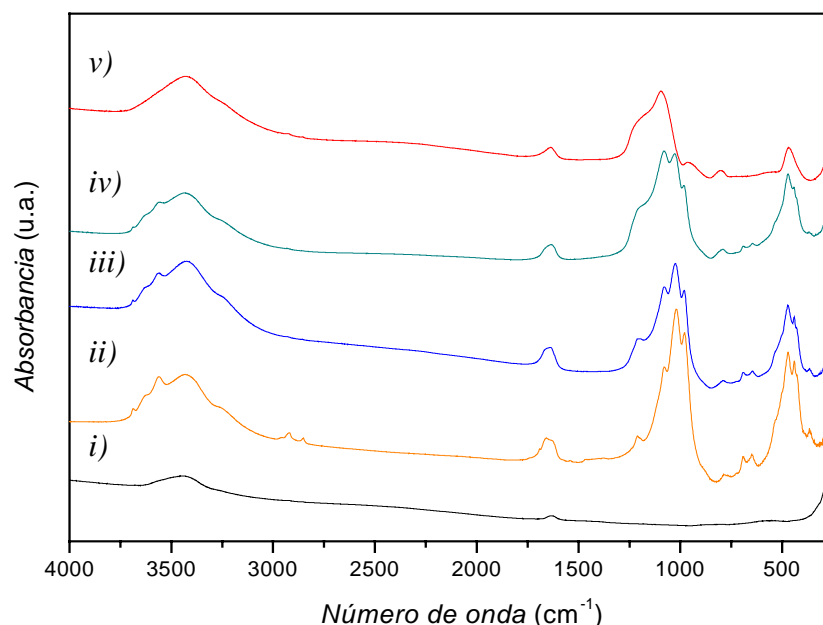


Figura 5.2. Espectro de IR de una muestra de KBr (i), sepiolita sin tratamiento ácido(ii), sepiolita tratada a pH= 0 1 h (iii), 2 h (iv) y 24 h (v).

Se ha empleado KBr como matriz para llevar a cabo los espectros de IR. En la figura 5.2 se observa como las bandas correspondientes a las tensiones de las moléculas de Mg(OH) dioctaédricas, situadas en los bordes de la capa octaédrica, y trioctaédricas, situadas en el interior, decrecen en intensidad al disminuir la cristalinidad de la sepiolita durante el tratamiento de lixiviación ácida^{3,4}. Finalmente, estas bandas acaban desapareciendo cuando se ha lixiviado la mayor parte de los cationes octaédricos (Fig. 5.2 (v)). Por otro lado, la intensidad relativa de las bandas a 3561 y 3426 cm⁻¹ varía de acuerdo al tratamiento ácido³. Por último, en la muestra tratada a pH= 0 durante 24 h aparece una banda centrada a 3431 cm⁻¹ que corresponde al agua adsorbida por la sílice amorfa⁵.

En el caso de la sepiolita sin tratar aparecen tres bandas a 1693, 1659 y a 1623 cm⁻¹ que corresponden a las frecuencias de deformación de las moléculas de agua⁶. Estas bandas también se ven afectadas por el tratamiento ácido tal y como se puede ver en la figura 5.3.

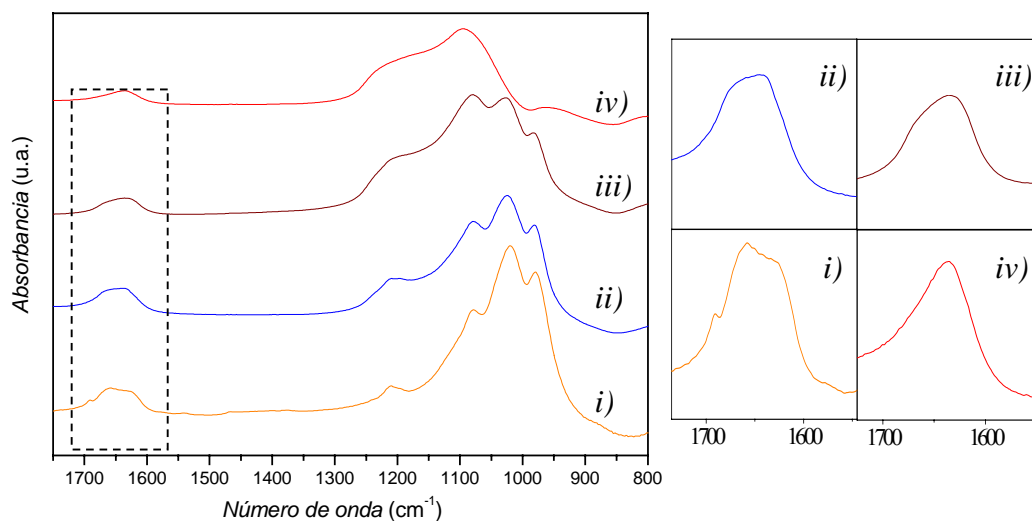


Figura 5.3. Espectro de IR de una muestra de sepiolita sin tratamiento ácido (i), sepiolita tratada a pH= 0 1 h (ii), 2 h (iii) y 24 h (iv) entre 1750 cm^{-1} y 800 cm^{-1} (A). Detalle de las bandas entre 1750 cm^{-1} y 1560 cm^{-1} (B).

En el caso de la muestra tratada a pH= 0 durante 1 h, las bandas anteriores apenas se distinguen. Este pico va disminuyendo en intensidad con el tratamiento ácido, hasta que en la muestra tratada a pH= 0 durante 24 h sólo se observa un único pico que se encuentra desplazado a una frecuencia de 1637 cm^{-1} .

Entre los 1200 y 980 cm^{-1} aparecen las bandas correspondientes a las frecuencias de vibración del silicato y de deformación de los grupos OH del agua. Estas bandas son muy sensibles al ataque ácido y cambian su forma progresivamente para un tiempo mayor de 1 h. La sepiolita sin tratar, presenta unos picos bien definidos a 1210, 1079, 1019.7 cm^{-1} (Si – O) y a 979 cm^{-1} (OH). Estas bandas disminuyen su intensidad y se desplazan a mayores números de onda con el ataque ácido, lo que indica un fortalecimiento del enlace Si – O y una amorfización de la estructura (tabla 5.4).

	Sepiolita pH 0 (1 h)				Sepiolita pH 0 (2 h)				Sepiolita pH 0 (24 h)		
λ^{-1} (cm^{-1})	1202	1079	1024.3	980	1197	1079	1027	983	1198.39	1094	955

Tabla. 5.4. Frecuencias de vibración y deformación de la sepiolita tratada a pH= 0 durante distintos tiempos entre 1200 y 980 cm^{-1} .

La banda centrada a 780 cm^{-1} que aparecen en la muestra de sepiolita sin tratar, algunos autores la asignan a la deformación de los grupos silanoles⁷, aunque también

puede ser debida a los movimientos de tensión Si – O con una alta contribución de los átomos de Si como sucede en el caso⁸ del cuarzo o SiO₂ (Fig. 5.4). Esta banda se desplaza con el tratamiento ácido hasta los 800 cm⁻¹ en el caso de la muestra tratada a pH= 0 durante 24 h, lo que podría ser atribuido a la presencia de sílice amorfa.

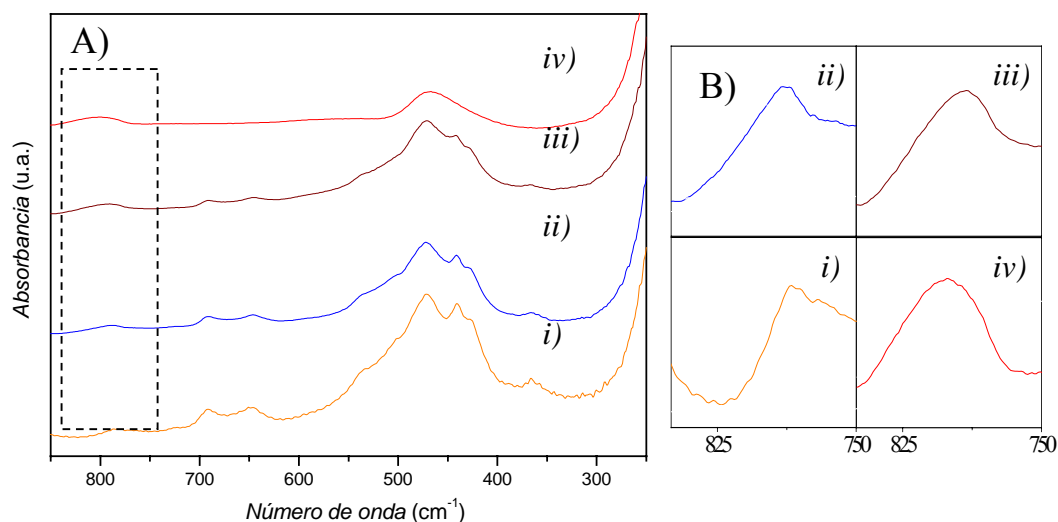


Figura 5.4. Espectro de IR de una muestra de sepiolita sin tratamiento ácido (i), sepiolita tratada a pH= 0 1 h (ii), 2 h (iii) y 24 h (iv) entre 850 cm⁻¹ y 250 cm⁻¹ (A). Detalle de las bandas entre 850 cm⁻¹ y 750 cm⁻¹ (B).

Las bandas centradas en 692 y 648 cm⁻¹ corresponden a las frecuencias de translación de los grupos OH⁻ con respecto a la estructura. Por debajo de 550 cm⁻¹ aparecen las bandas correspondientes a la deformación de los enlaces O – Si – O. Por último, cabe destacar que la banda centrada en 443 cm⁻¹ correspondiente a la frecuencia de vibración de las moléculas Si – O – Mg, disminuye su intensidad debido a la lixiviación de los cationes magnesio. En el caso de la muestra de sepiolita tratada a pH= 0 durante 24 h, sólo se aprecia una banda centrada a 465 cm⁻¹ que podría ser debida a la frecuencia de deformación del enlace O – Si – O o bien a la presencia de sílice amorfa.

Por lo tanto, a partir de los resultados obtenidos, la preparación de las muestras de sepiolita con 15 % en peso de metal se realizaron tomando como condiciones óptimas para el tratamiento de lixiviación ácida de la sepiolita un pH_i= 0 durante 1 h debido a que se lixivia la mayor cantidad de cationes Mg²⁺ sin producir cambios apreciables en la estructura, es decir, se genera la mayor cantidad de vacantes octaédricas sin que se produzca el colapso de la estructura de la sepiolita.

5.1.1.3. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

El análisis térmico diferencial y termogravimétrico realizado sobre las muestras estudiadas en este trabajo, además de proporcionar información acerca de la temperatura a la que se reduce a metal u óxido metálico el precursor correspondiente, indican las temperaturas de deshidratación de la matriz de sepiolita con el metal (*Fig. 5.5*).

La sepiolita presenta dos tipos de moléculas de agua en los canales cristalinos, agua zeolítica, unida mediante enlaces de hidrógeno a la estructura y dos moléculas de agua coordinada a los cationes magnesio localizados en los bordes de la capa octaédrica⁹. La evolución térmica de la sepiolita pura presenta un doble proceso de deshidratación correspondiente a los dos tipos de moléculas de agua, zeolítica (50-100 °C) y de coordinación (350 y 500 °C).

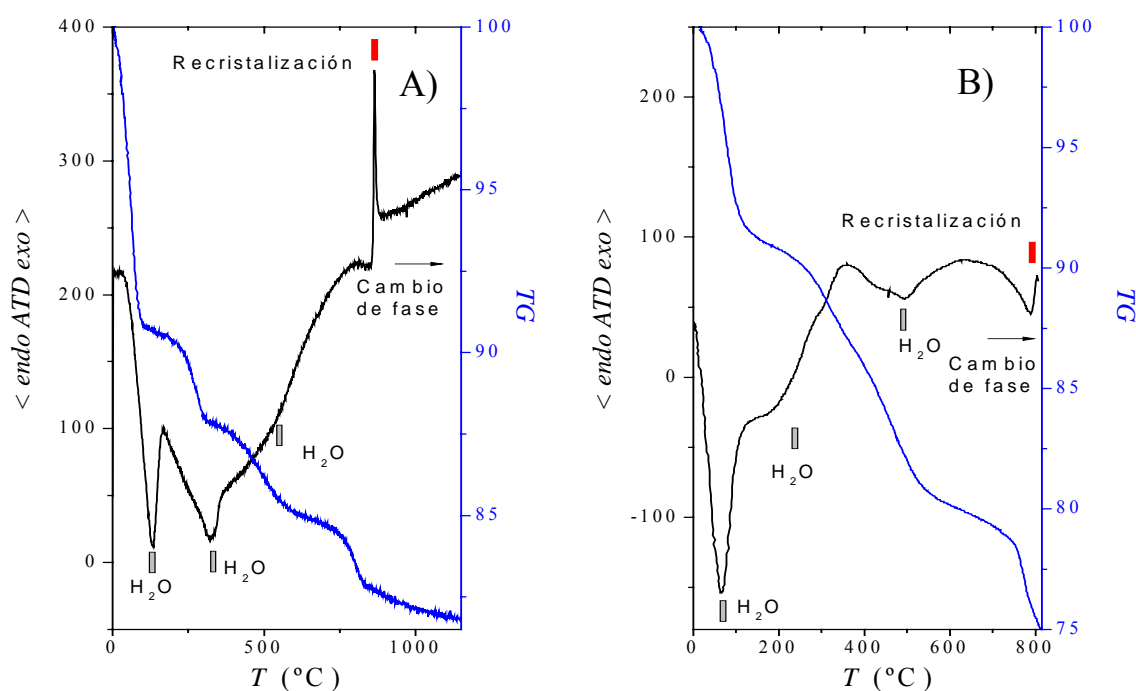


Figura 5.5. ATD y TG de la matriz de sepiolita en aire (A) y en H_2 (B).

Al perder la segunda molécula de agua coordinada a los cationes magnesio, la estructura de la sepiolita sufre un proceso de plegamiento irreversible^{10,11} (*Fig. 5.6*) de modo que los cationes magnesio completan su coordinación para formar un poliedro de coordinación irregular en forma de pirámide cuadrada con los oxígenos de la capa tetraédrica de silicio adyacente⁹⁻¹⁴.

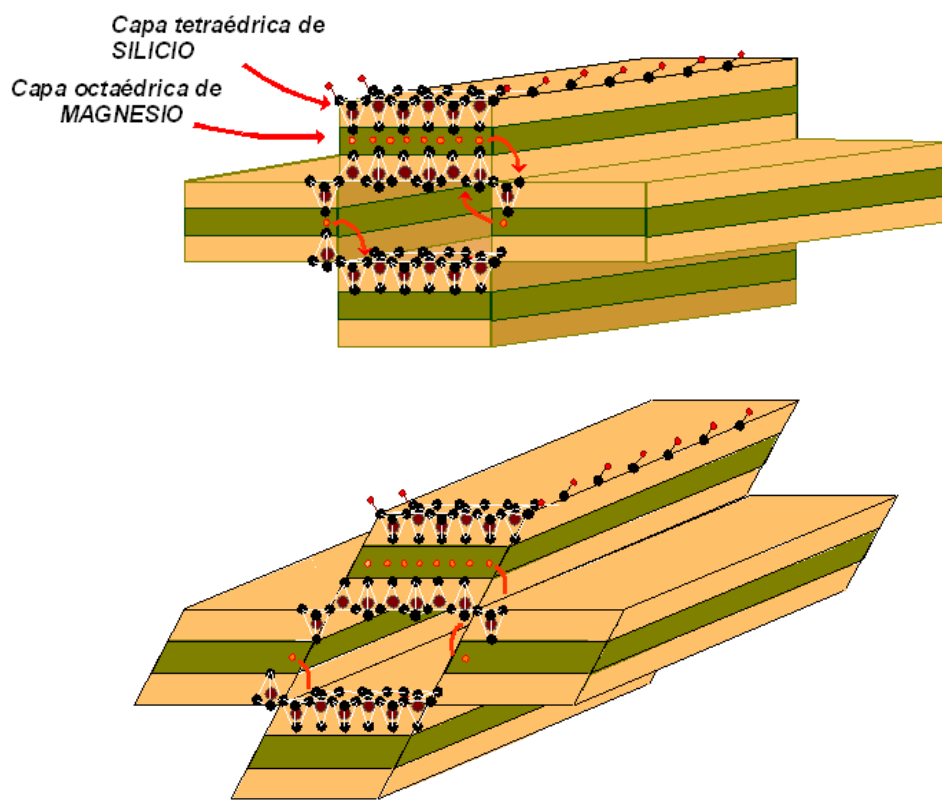


Figura 5.6. Esquema del plegamiento de la estructura de la sepiolita.

5.1.2. INCORPORACIÓN DEL METAL A LA ESTRUCTURA

Una vez conocidos los cambios estructurales de la matriz en medio ácido, es necesario realizar un seguimiento de las muestras de sepiolita con metal, tanto del polvo obtenido como de las aguas de lavado, mediante análisis químico, para controlar la cantidad de cationes magnesio lixiviados de la estructura en presencia de la solución metálica así como también de cationes metálicos adsorbidos.

5.1.2.1. Análisis químico y medida de BET de las muestras

Para realizar este estudio y optimizar el proceso de obtención de nanopartículas metálicas, se eligió el Ni como elemento metálico para sustituir el Mg^{2+} debido a que se reduce a una temperatura muy próxima a la temperatura de plegamiento de la sepiolita y a que precipita como $Ni(OH)_2$ a un pH inferior al del $Mg(OH)_2$.

En la tabla 5.5 se presenta el estudio llevado a cabo sobre una muestra de sepiolita preparada con un 15 % en peso de Ni y tratada a diferentes pHs ácidos para la lixiviación del catión Mg^{2+} y la precipitación del metal. El tiempo del tratamiento ácido fue de 1 hora, de acuerdo a los resultados obtenidos en el estudio anterior.

El catión Ni^{2+} da lugar a un precipitado de color verde¹⁵ a $\text{pH}= 8$ debido a la formación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, por lo que es fácilmente detectable en las aguas de lavado durante el proceso de obtención (Fig. 5.7).

Sepiolita – Ni 15%								
pH inicial	0.3	0.4	0.5	0.5	1.7	1.7	2	2
pH final	3.6	0.4	6	8	6	8	2	8
Aguas de lavado	Verdes		Incoloras				Verdes	Incoloras

Tabla 5.5. Ataque ácido y precipitación de Ni^{2+} en una matriz de sepiolita.

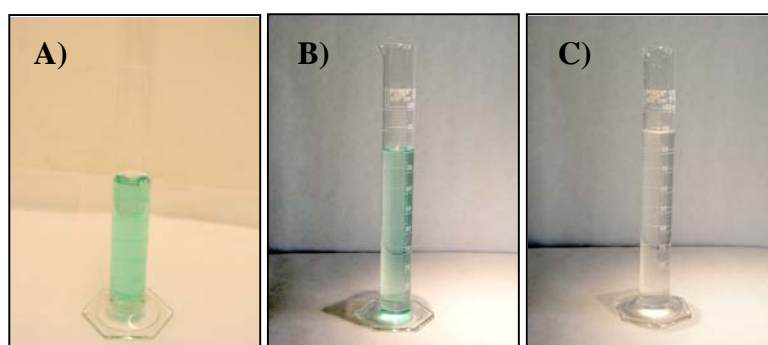


Figura 5.7. Fotografía de la solución filtrada de las muestras de Sepiolita con un 15 % en peso de Ni a $\text{pH}= 2$ (A), $\text{pH}_i= 1.7 - \text{pH}_f= 6$ (B) y $\text{pH}_i= 0.5 - \text{pH}_f= 6$ (C).

El análisis de los elementos se llevo acabo mediante ICP-OES disolviendo las muestras a partir de su disgregación con un fundente, mezcla de Na_2CO_3 y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$. En todos los casos se pesaron 0.2000 g, llevándolas finalmente a un volumen de 200 ml. Los resultados obtenidos en el análisis del residuo se encuentran recogidos en la tabla 5.6.

	SepNi15% pH= 0.4	SepNi15% pH _i = 0.3 pH _f = 3.6	SepNi15% pH _i = 0.5 pH _f = 6	SepNi15% pH _i = 0.5 pH _f =8	SepNi15% pH _i = 1.7 pH _f = 6	SepNi15% pH= 2
Mg (%)	9.95	9.98	10.25	10.01	12.42	12.48
Ni (%)	4.81	5.62	12.89	13.99	3.22	2.87

Tabla 5.6. Análisis químico del residuo de las muestras de sepiolita con un 15 % en peso de Ni tratadas a diferentes pHs durante 1 h y partiendo de una sepiolita con un 15 % en peso de Mg²⁺.

Como resultado se obtuvo que la mayor cantidad de Mg²⁺ lixiviado y de metal adsorbido tiene lugar para un tratamiento ácido a pH= 0 durante 1 hora. En estas condiciones se produce la lixiviación del 5 % en peso del Mg²⁺ ($20.5 \cdot 10^{-3}$ moles) en la sepiolita lo que equivale a introducir un 13 % en peso de Ni²⁺ en la sepiolita. Este valor coincide con el determinado en el caso de pH_i= 0 y pH_f= 6, donde no ha comenzado la precipitación del Ni(OH)₂, por tanto este hecho solo se puede justificar asumiendo una sustitución completa de los Ni²⁺ por los Mg²⁺ de la capa octaédrica. Lo mismo sucede en el resto de los casos estudiados con otros cationes metálicos variando el tanto por ciento que se puede sustituir en función de la masa molecular de los cationes y de su valencia.

Una vez conocidas las condiciones óptimas de lixiviación ácida de la matriz de la sepiolita, y establecido un estudio de los rangos de pH de mayor rendimiento para el Ni, elemento que se ha usado como referencia, se siguió el mismo proceso con el resto de los metales obteniéndose un contenido de metal en las muestras superior al 12.8 % en peso en todos los casos.

Se midió la superficie específica de las muestras de sepiolita tratada a pH_f= 0 durante 1 h, con un 15 % en peso de metal (tabla 5.7), y se obtuvo que la superficie específica no aumentaba con el tratamiento ácido sino que se mantiene ligeramente inferior a la de la muestra de sepiolita sin tratar. Esto indica que la estructura no se ha roto y la superficie externa apenas ha sido modificada.

Sepiolita pH _i = 0 (1 h)					
	Cu	Ni	Fe	Pd	Au
B.E.T. (m ² g ⁻¹)	308	329	334	291	270

Tabla. 5.7. Superficie específica de las muestras de sepiolita con un 15% en peso de metal.

5.1.2.2. Estudio mediante difracción de rayos X de las muestras

Se seleccionaron dos muestras de sepiolita con metal para realizar el estudio mediante difracción de rayos X. Por un lado se eligió la muestra de sepiolita tratada a $\text{pH}=2$ debido a que, como ya se ha comentado, son las condiciones normales de lixiviación propuestas en la literatura¹, y a $\text{pH}=0$ por que son las condiciones óptimas de lixiviación determinadas en los apartados anteriores.

En el caso de la muestra de sepiolita tratada a $\text{pH}=2$, como la cantidad de cationes magnesio lixiviados no es lo suficientemente elevada, al añadir el metal y subir el pH se producirá la deposición del metal sobre los silanoles superficiales de la estructura de la sepiolita^{7, 16} (Fig. 5.8 (ii)). Sin embargo para la muestra de sepiolita tratada a $\text{pH}=0$ (1 h) esto no sucede debido a que se ha lixiviado 1 de cada 3 cationes magnesio de estructura, lo que significa que como la sepiolita tiene 8 átomos de magnesio por unidad molecular (15 % en peso), se habrán lixiviado los 2 cationes magnesio de los bordes distales de la estructura de la sepiolita y uno del interior por cada dos unidades moleculares de sepiolita.

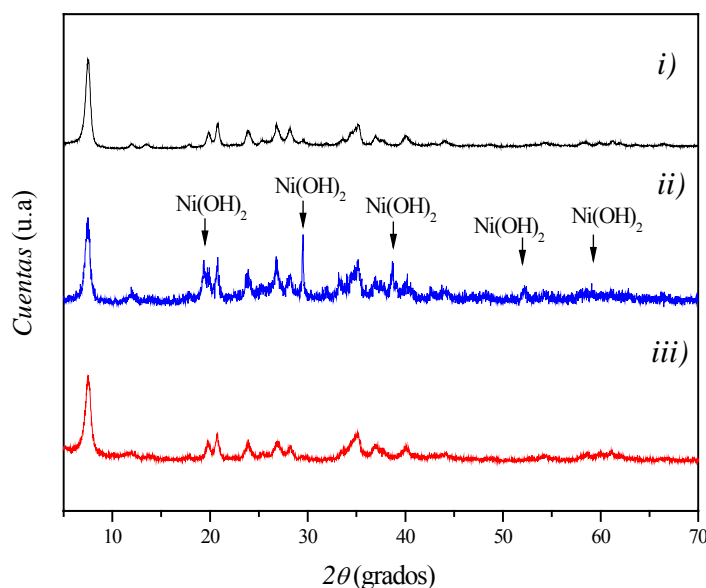


Figura 5.8. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita (i), sepiolita con un 15 % en peso de Ni tratada a $\text{pH}_i=2$ (ii), a $\text{pH}_i=0$ 1 h (iii).

Como puede verse en el difractograma, el níquel precipita como Ni(OH)_2 en la muestra tratada a $\text{pH}_i=2$, sin embargo la muestra tratada a $\text{pH}_i=0$ presenta el mismo difractograma que la sepiolita de partida.

En los difractogramas de la figura 5.9, se puede observar como los picos de difracción de las muestras de sepiolita con el metal adsorbido (*Fig. 5.9. (ii)*), son idénticos a los de la matriz de sepiolita (*Fig. 5.9. (i)*) lo cual indica que o bien el catión metálico se ha incorporado a la estructura o que la especie precipitada, un hidróxido u oxihidróxido normalmente, es muy poco cristalina. Por otro lado, las muestras reducidas (*Fig. 5.9. (iv)*) presentan unos picos anchos de difracción que corresponden a la fase metálica lo cual indica un tamaño nanométrico.

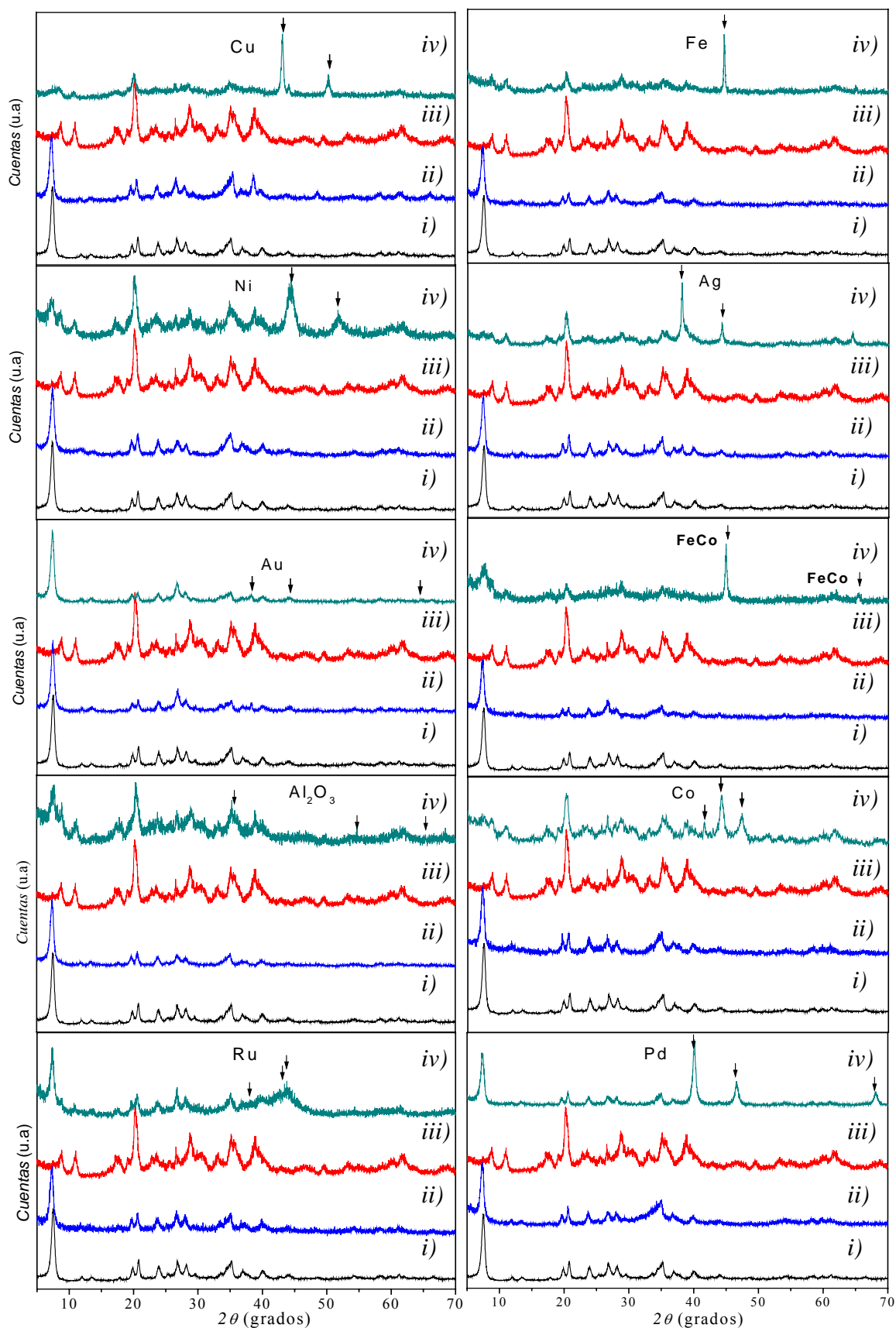
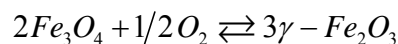
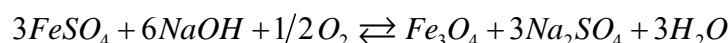
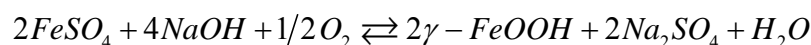


Figura 5.9. Difractogramas de rayos X de la matriz de sepiolita de partida (i) y reducida a 550 °C (iii) y de las muestras de sepiolita con un 15 % de metal sintetizadas (ii) y reducidas (iv).

Por lo tanto, a partir del procedimiento anterior, las nanopartículas pueden encontrarse en el interior de la estructura o sobre la superficie en función del tratamiento ácido.

Por último, debido a las interesantes aplicaciones que presentan los óxidos magnéticos de hierro como son la magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), y siguiendo el procedimiento anterior, se prepararon nanopartículas de estos óxidos en la matriz de sepiolita de dos maneras distintas. Por un lado, se obtuvieron nanopartículas de magnetita y maghemita mediante un tratamiento de reducción del precursor de la muestra de sepiolita de hierro y de la oxidación de las nanopartículas de magnetita, respectivamente, como se verá en el siguiente apartado. Por otro lado, se preparó una nueva muestra de sepiolita con nanopartículas de maghemita precipitándolas directamente sobre la superficie de las fibras de sepiolita ($\text{pH}_i = 2$).



En este proceso se observa el cambio de coloración de la suspensión desde naranja, color propio de la lepidocrocita, a negro, color correspondiente a la magnetita y por último, a marrón correspondiente a la maghemita^{17,18} (Fig. 5.10). Este proceso de oxidación del hierro II tiene lugar a temperatura ambiente.

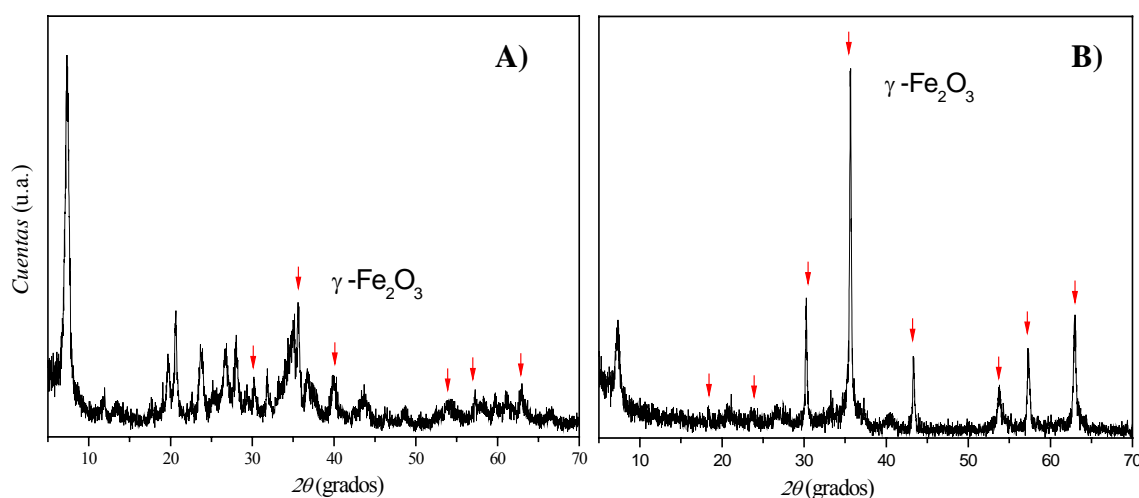


Figura 5.10. Difracción de rayos X de las muestras de sepiolita con un 10% y un 50 % de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

5.1.2.3. Análisis térmico diferencial (ATD) y termogravimétrico (TG)

La evolución térmica de las muestras de sepiolita con el metal en atmósfera de H_2 , presenta dos tipos distintos de comportamientos. Por un lado, si el precursor del metal se reduce a una temperatura próxima a la de la deshidratación de la sepiolita, y a su vez, como este proceso de deshidratación se ve afectado por el tratamiento ácido al que se ha sometido a la matriz para producir la lixiviación de los cationes magnesio de las posiciones distales de estructura, tiene lugar un único proceso al caracterizarse mediante análisis térmico diferencial (Fig. 5.11).

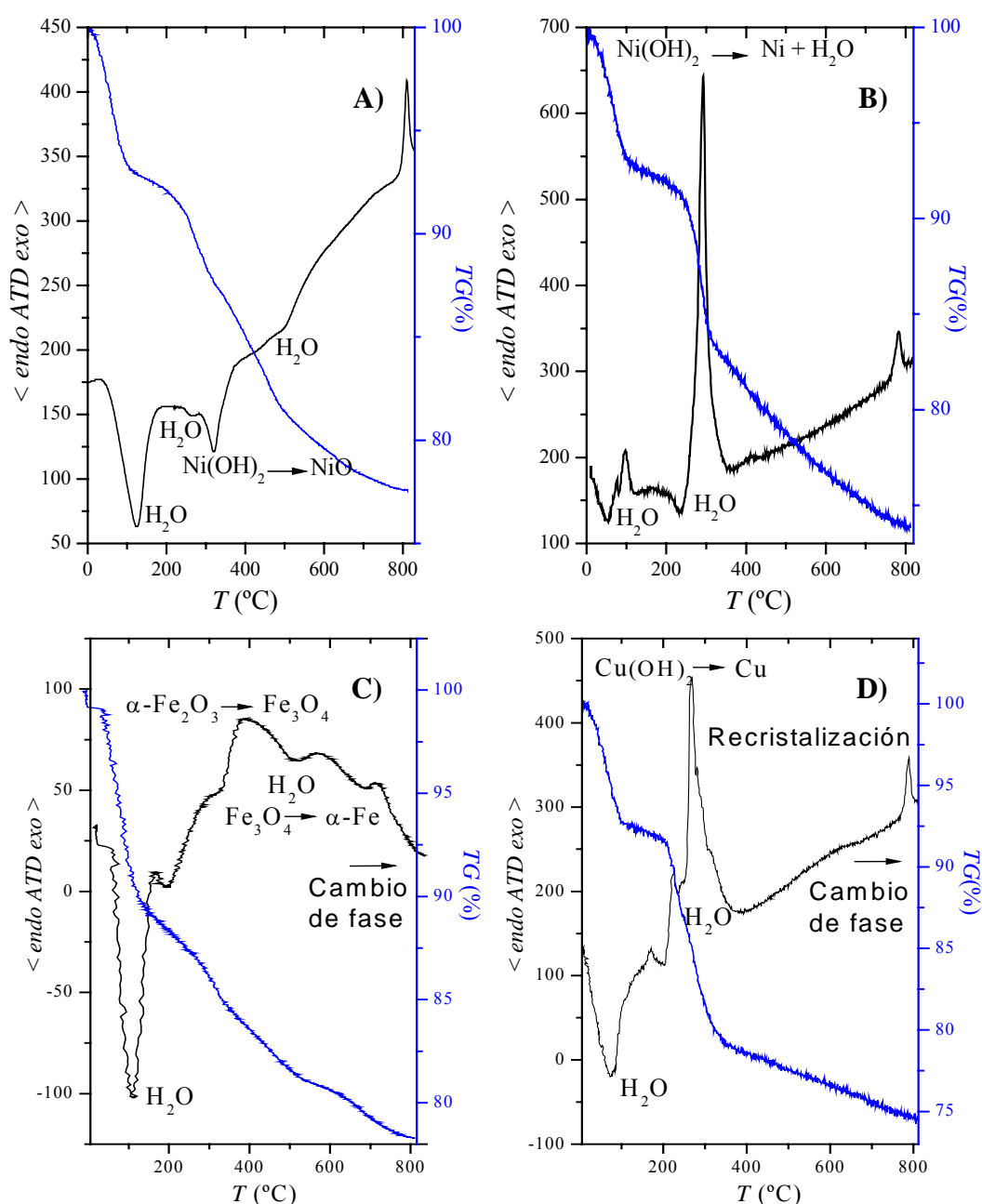


Figura 5.11. ATD/TG de la muestra de sepiolita de Ni (A) en aire e (B) hidrógeno y ATD/TG de la muestra de sepiolita de Fe (C) y Cu (D) en hidrógeno.

Por otro lado, los precursores metálicos que no se reducen en el intervalo de temperatura en el que tiene lugar el plegamiento de la estructura (450 °C – 600 °C), presentan un comportamiento similar al de la sepiolita de partida (Fig. 5.12). Se caracterizan, en primer lugar, por la deshidratación de las moléculas de agua adsorbidas sobre la superficie y coordinadas con los cationes Mg^{2+} de los bordes de la estructura, y posteriormente, por un proceso de recristalización de la estructura de la sepiolita a enstantita entorno a los 810 °C. En el caso de metales como el Au (100 a 300 °C), Pd (200 °C), Ag (240 °C) o Ru (260 °C), la reducción se verifica antes de la deshidratación de la sepiolita. Las nanopartículas de estos metales son estables en aire por lo que un aumento de la temperatura para producir el plegamiento, supone un crecimiento del tamaño de partícula, lo que resulta crítico en propiedades ópticas como es el caso del plasmón de superficie¹⁹ de las nanopartículas de Au, o en propiedades catalíticas²⁰.

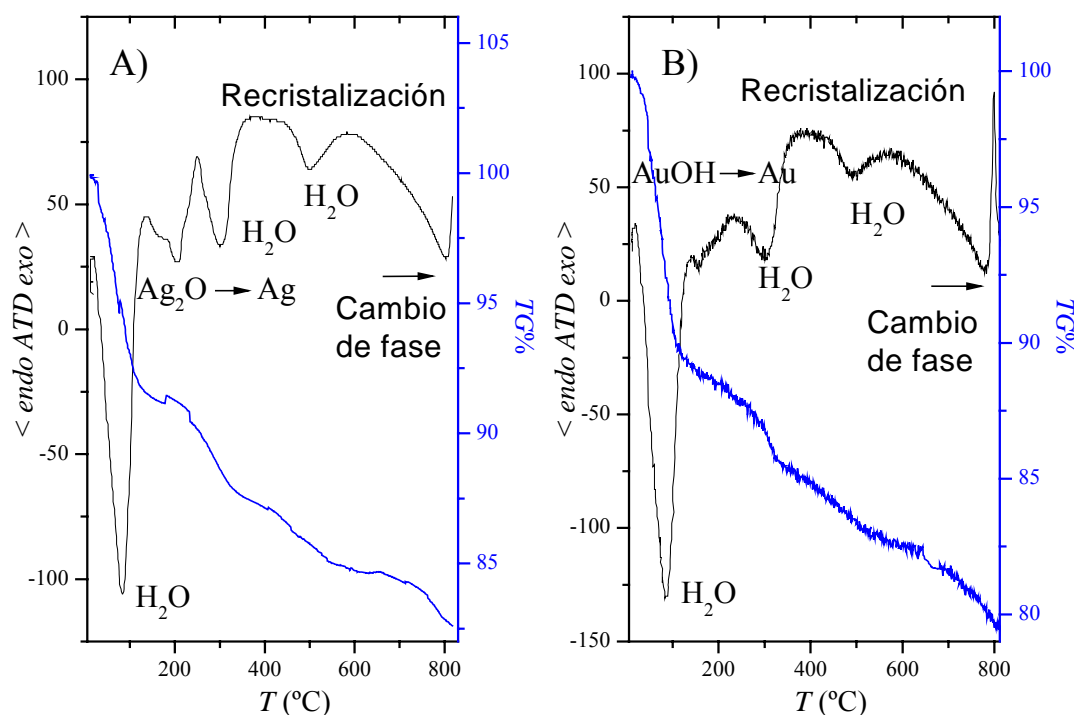


Figura 5.12. ATD y TG de las muestras de sepiolita con un 15 % en peso de Ag (A) y, Au (B), en una atmósfera de H_2 .

5.1.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE REDUCCIÓN DEL METAL EN EL FILOSILICATO

La sepiolita natural sufre un proceso de deshidratación reversible a una temperatura inferior a 300 °C, este proceso se hace irreversible a una temperatura de 500 °C provocando el plegamiento de su estructura¹². Sin embargo, se ha comprobado en este trabajo que, en el caso de las muestras tratadas a pH= 0, la temperatura necesaria para producir el plegamiento aumenta, tal y como se observa en la figura 5.13.

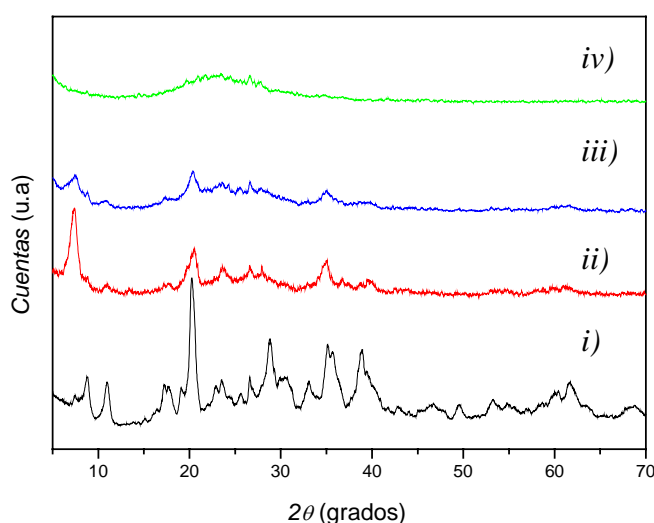


Figura 5.13. Difracción de rayos X de una muestra reducida a 500 °C de sepiolita (i), sepiolita tratada a pH= 0 1 h (ii), 2 h (iii) y 24 h (iv).

En esta gráfica se muestran los picos de difracción típicos de la sepiolita anhidra^{10,11} (Fig. 5.13 (i)) junto con los de la sepiolita tratada a pH= 0 durante 1, 2 y 24 horas sometidas a un tratamiento de reducción a 500 °C durante 2 horas. Como se puede observar, las muestras tratadas presentan un difractograma claramente distinto. En el difractograma de la muestra tratada a pH= 0 durante 1 h, aparecen los picos típicos de la sepiolita hidratada (nº de ficha ICDD: 751597) (Fig. 5.13 (ii)) al igual que en el caso de la muestra tratada a pH= 0 durante 2 horas (Fig. 5.13 (iii)). Sin embargo, en esta última muestra, se observa como la estructura se ha amorfizado y empieza a parecer un pico muy ancho entre los 20 y 30 °. Este pico, que corresponde al de la sílice amorfa, se hace observa nítidamente en el caso de la muestra tratada a pH= 0 durante 24 horas.

Por lo tanto, el tratamiento ácido produce que, en un primer momento cuando la cantidad de cationes magnesio lixiviada de la estructura no es muy elevada (entorno al

5 %), la sepiolita necesita un mayor aporte energético para producir el plegamiento de su estructura ocasionado por que los cationes magnesio restantes en la estructura, tienden a completar su coordinación. Este hecho no había sido reportado claramente en la literatura.

5.1.3.1. Obtención de nanopartículas metálicas a partir del precursor de sepiolita

Este cambio en la estructura también se observa en las muestras de sepiolita con metal. En el caso de la muestra reducida de sepiolita con un 15 % en peso de Ni se observa como la estructura de la muestra tratada a $\text{pH}=2$ (Fig. 5.14 (ii)) ha plegado completamente. Sin embargo, la muestra tratada a $\text{pH}=0$ durante 1 hora presenta los picos de difracción de la sepiolita hidratada junto con los de la anhidra (Fig. 5.14 (iii y iv)). Por otro lado, la muestra tratada a $\text{pH}=0$ muestra un ensanchamiento de los picos correspondientes al Ni metálico lo que indica la presencia de nanopartículas de éste. Lo mismo sucede en el caso del resto de los metales. Cabe destacar que apenas existen diferencias al tratar las muestras a un pH final de 6 u 8, siendo este último el pH de precipitación de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ (Fig. 5.14).

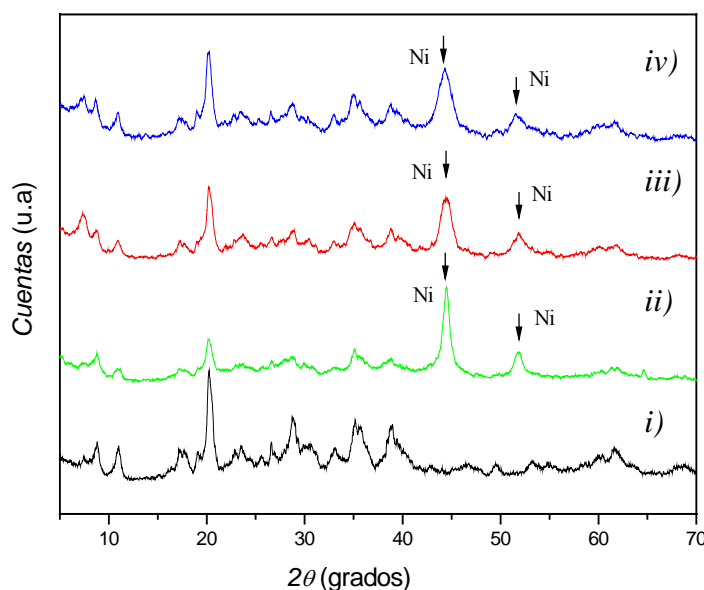


Figura 5.14. Difracción de rayos X de una muestra reducida a 500 °C de sepiolita (i), sepiolita con un 15 % en peso de Ni tratada a $\text{pH}_i=2$ y $\text{pH}_f=8$ (ii), a $\text{pH}_i=0$ y $\text{pH}_f=6$ (iii), a $\text{pH}_i=0$ y $\text{pH}_f=8$ (iv).

La sepiolita intercambiada con metal mediante los protones de los grupos silanol de los bordes de la capa octaédrica, pliega su estructura entorno a los 550-600 °C con la reducción del metal, atrapando a las nanopartículas formadas en el interior de los canales.

Lo mismo sucede en el resto de los casos como se observa en las figuras 5.15 y 5.16 para las muestras de sepiolita con Cu, Ag y Au. En estas muestras aparecen los picos de difracción de las nanopartículas metálicas reducidas a una temperatura de 500 °C (Cu, Ag y Au n° de ficha ICDD: 851326, 870720 y 040784, respectivamente). Sin embargo, la estructura de la sepiolita no ha terminado de plegar, ya que aparecen los picos de la sepiolita hidratada para las muestras tratadas a $\text{pH}_i = 0$, mientras que las muestras tratadas a $\text{pH}_i = 2$ ha plegado completamente.

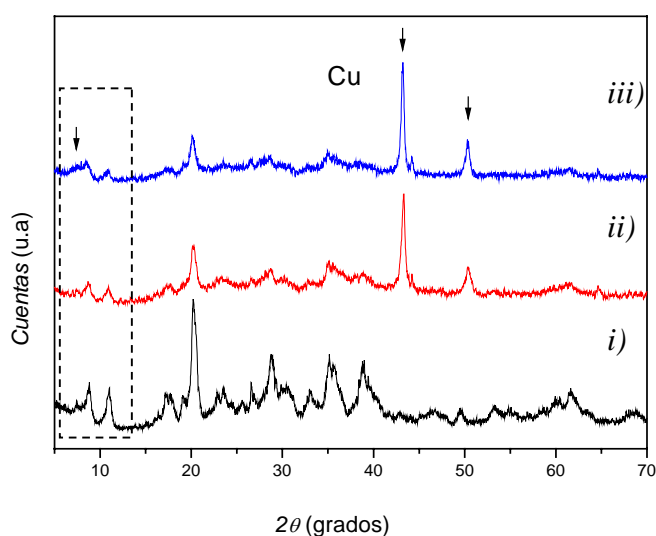


Figura 5.16. Difracción de rayos X de una muestra reducida a 500 °C de sepiolita anhidra (i), sepiolita con un 15 % en peso de Cu tratada a $\text{pH}_i = 2$ (1 h) (ii) y $\text{pH}_i = 0$ (1 h) (iii).

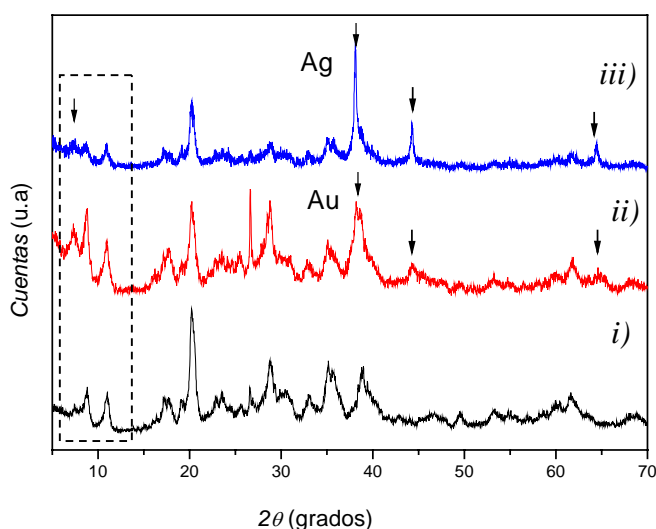


Figura 5.17. Difracción de rayos X de una muestra reducida a 500 °C de sepiolita anhidra (i), sepiolita tratada a $\text{pH}_i = 0$ (1 h) con un 15 % en peso de Au (ii) y de Ag (iii).

En las figuras anteriores se observa claramente el pico de difracción centrado en 7.4° correspondiente a la muestra de sepiolita hidratada. Mientras que al elevar la temperatura, la estructura de la sepiolita tratada a $\text{pH}=0$ durante 1 h, se pliega completamente.

En el caso de la muestra de sepiolita con hierro 550°C es suficiente temperatura para plegar la estructura y formar las nanopartículas de hierro metálico (nº de ficha ICDD: 060696). Sin embargo, en el caso de las muestras de sepiolita con níquel (nº de ficha ICDD: 870712) y cobalto (nº de ficha ICDD: 882325) es necesario subir la temperatura hasta 600°C para que tenga lugar el plegamiento^{21,22} (Fig. 5.18).

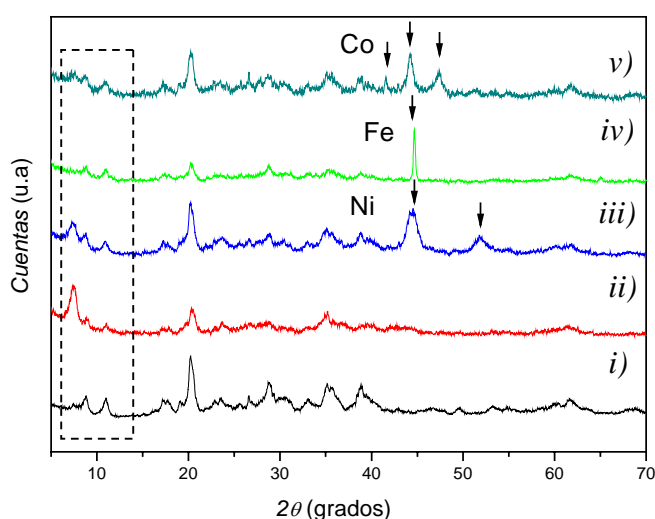


Figura 5.18. Difracción de rayos X de una muestra reducida a 500°C de sepiolita anhidra (i), sepiolita tratada a $\text{pH}_i=0$ (1 h) con un 15 % en peso de Co (ii), de Ni (iii) y de Fe (iv) reducidas a 550°C y de Co reducida a 600°C (v).

Por otro lado, además de obtener nanopartículas de maghemita a partir de la sal de sulfato de hierro como ya se ha comentado, se pueden obtener los óxidos de hierro magnéticos, magnetita (Fe_3O_4) y maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), variando las condiciones de reducción de la muestra de sepiolita con hierro (Fig. 5.19). Estas condiciones se recogen en la tabla 5.8.

	Sepiolita pH _i = 0 (1 h) pH _f = 8			Sepiolita pH _i = 2 (1 h) pH _f = 8		
Sal de partida	FeCl ₃ ·6H ₂ O			Fe(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O		
Tratamiento térmico	Red. 450 °C	Red. 550 °C	Red. 550 °C Cal. 240 °C	Red. 400 °C	Red. 500 °C	Red. 500 °C Cal. 240 °C
Contenido de metal	15	15	15	15	15	47

Tabla 5.8. Condiciones de reducción de la muestra de sepiolita con hierro para formar hierro metálico, Fe₃O₄ y γ -Fe₂O₃.

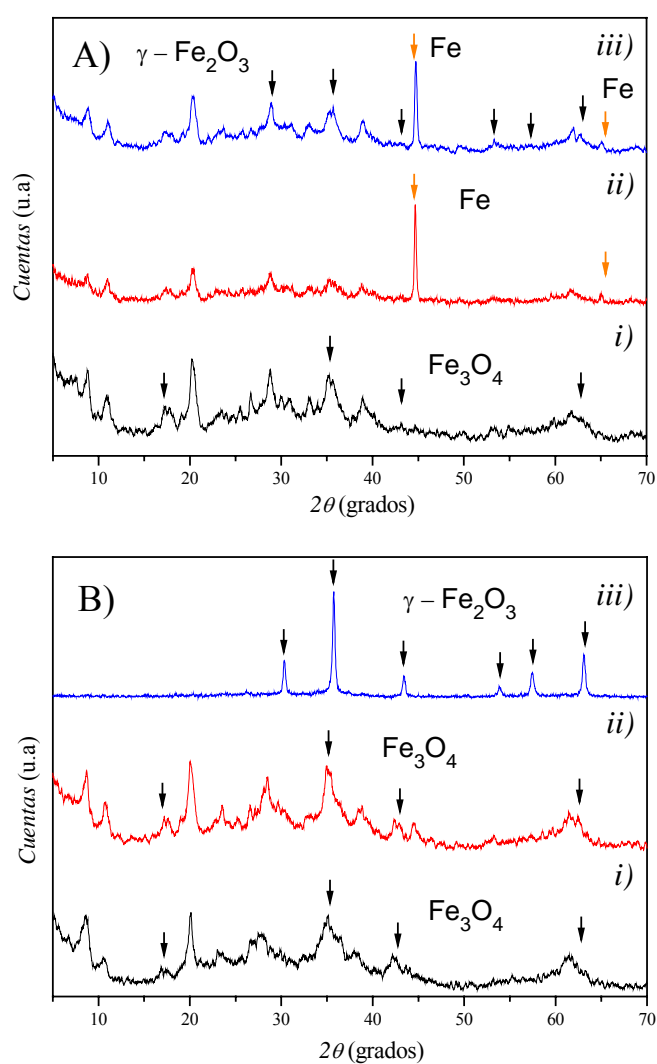


Figura 5.19. Difracción de rayos X de una muestra de sepiolita con hierro a partir de cloruro (A) reducida a 450 °C (i), 550 °C (ii) y reducida a 550 °C y calcinada a 240 °C (iii); a partir de nitrato (B) reducida a 400 °C (i) reducida a 500 °C (ii) y reducida a 500 °C y calcinada a 240 °C (iii).

La sepiolita sustituida con hierro se encuentra en la naturaleza con el nombre de xilotilo¹².

Una vez reducido el metal y plegada la estructura se produce un descenso importante en la superficie específica del material^{23,24} debido a que se ha colapsado la estructura por lo que se resta la contribución de los canales a la superficie (tabla 5.9).

	Sepiolita Red. 500	Cu Red. 500	Co Red. 600	Fe Red. 550	Ni Red. 550	Au Red. 500
B.E.T. (m ² g ⁻¹)	117	104	93	118	103	135

Tabla 5.9. Superficie específica de las muestras reducidas de sepiolita con un 15% en peso de metal.

5.2. CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

Una herramienta fundamental utilizada en este estudio ha sido el microscopio electrónico de transmisión a partir del cual se puede seguir el proceso de síntesis, conocer la morfología de las muestras, la distribución de las nanopartículas en la matriz, el tamaño de dichas nanopartículas así como los cambios estructurales producidos en la sepiolita.

En la figura 5.20 se observan las muestras de sepiolita tratadas en medio ácido. En los difractogramas de rayos X se vio que, estas muestras se amorfizan con el tratamiento ácido debido a la lixiviación de los cationes Mg^{2+} y la disolución de la capa tetraédrica de silicio hasta que, después de 24 horas a pH= 0, el difractograma se parece al de la sílice amorfa. Sin embargo, aunque se produce la amorfización de la estructura, la sepiolita mantiene su aspecto fibroso como se observa en las micrografías de la figura 5.20.

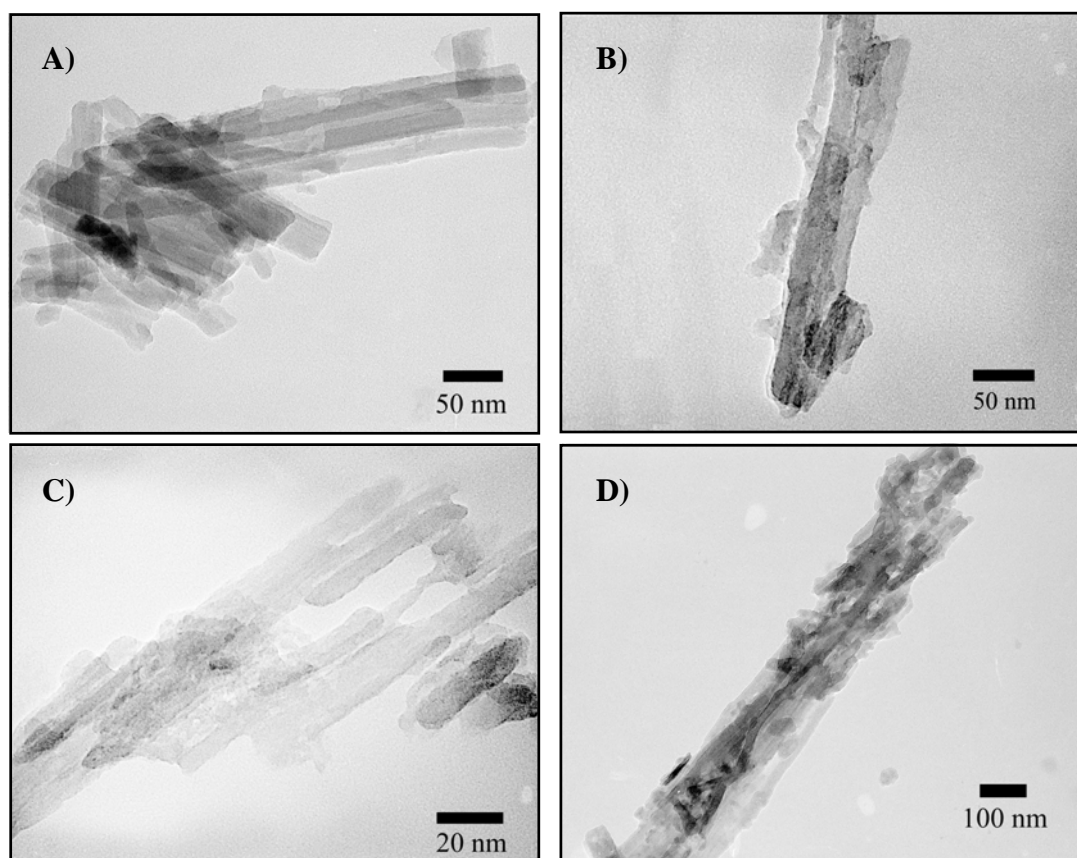


Figura 5.20. Micrografías electrónicas de transmisión de las muestras tratadas a pH= 0 durante 1 hora (A), 2 horas (B), 3 horas (C) y 24 horas (D).

Estas muestras fueron reducidas en atmósfera de H_2 a 500 °C para observar las variaciones de su morfología en función del tratamiento de lixiviación ácida (*Fig. 5.21*).

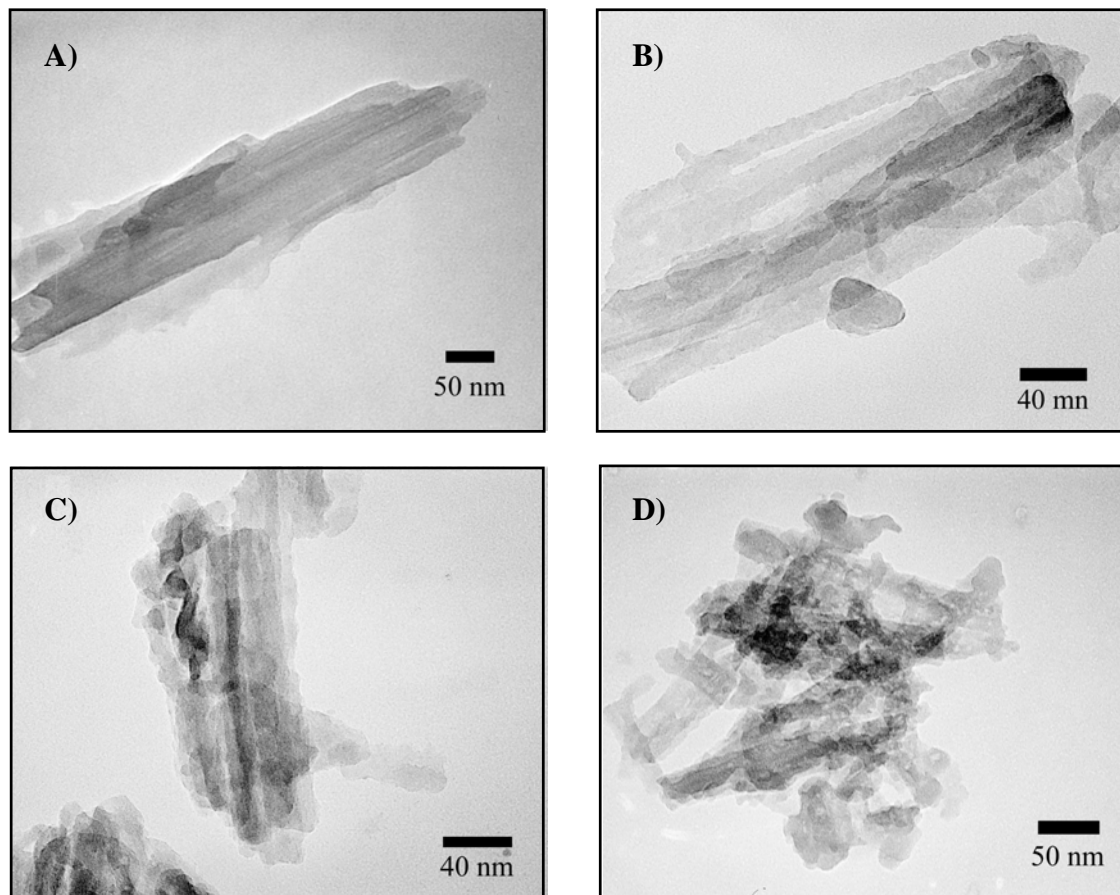


Figura 5.21. Micrografías electrónicas de transmisión de las muestras sin tratar (A), tratadas a pH= 0 durante 1 hora (B), 2 horas (C) y 24 horas (D) reducidas a 500 °C.

Como se observa en la figura anterior, en el caso de la muestra de sepiolita tratada a pH= 0 durante 1 hora no se aprecian cambios significativos en su morfología. Sin embargo, un tratamiento ácido de 2 horas es suficiente para romper las fibras y empezar a formar un gel de SiO_2 , lo cual está de acuerdo con el difractograma de rayos X, donde se mostraba que la estructura empezaba a amorfizarse. Por último, en el caso de la muestra tratada a pH= 0 durante 24 horas, la formación de este gel de sílice se hace más evidente aunque sigue manteniendo su naturaleza fibrosa.

A partir de los resultados anteriores se puede deducir que la matriz de sepiolita tratada a pH= 0 durante 1 hora genera una cierta cantidad de vacantes catiónicas sin producir cambios apreciables en la estructura, por lo tanto presenta las condiciones

óptimas para albergar nanopartículas metálicas u oxídicas en su interior. De manera que, en el caso de la muestra sin reducir de sepiolita tratada a $\text{pH}_i = 0$ durante 1 hora con un 15 % en peso de metal, como el precursor metálico se encuentra en su mayoría en el interior de la matriz, no presenta nanopartículas precipitadas sobre su superficie a excepción de la pequeña cantidad de metal que precipita como hidróxido u oxihidróxido en los bordes externos de la estructura de la sepiolita como puede verse en las micrografías de la figura 5.22.

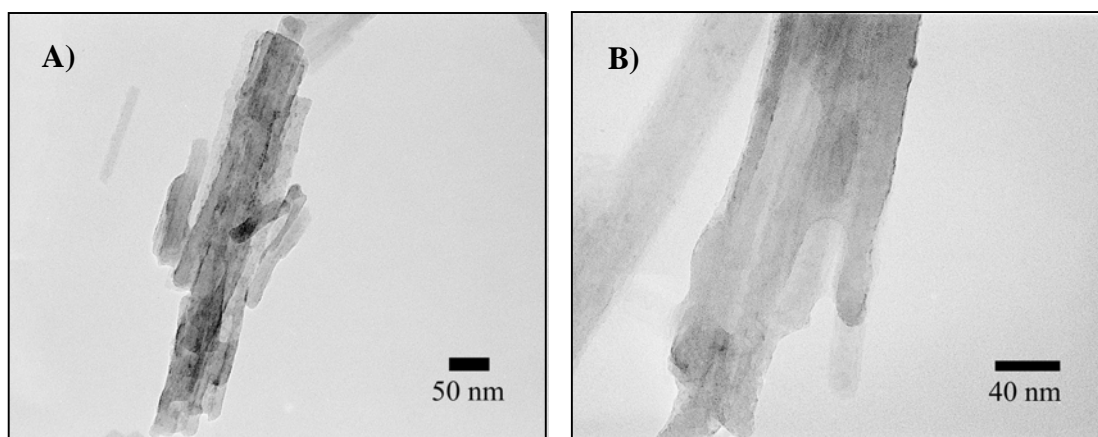


Figura 5.22. Micrografías electrónicas de transmisión de las muestras de sepiolita tratada a $\text{pH}_i = 0$ (1 h) con Ni (A) y Co (B) sin reducir.

En cambio, si la muestra de sepiolita se trata a $\text{pH} = 2$ (1 h) aparecen partículas de mayor tamaño precipitadas sobre la superficie de la sepiolita (Fig. 5.23). Esto está de acuerdo con el patrón de difracción de rayos X de la figura 5.8.

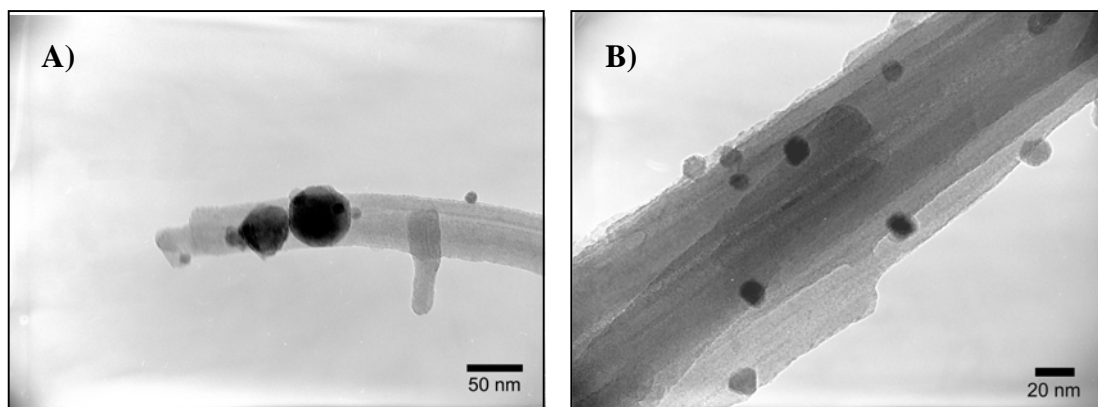


Figura 5.23. Micrografías electrónicas de transmisión de la muestra reducida a 500 °C de sepiolita tratada a $\text{pH}_i = 2$ (1 h) con un 15 % en peso de Ni (A). Detalle de la fibra (B).

Por lo tanto, a la vista de las micrografías anteriores, el proceso previo de lixiviación ácida de los cationes Mg^{2+} de la estructura de la sepiolita, es fundamental para la obtención de las nanopartículas. Este hecho se ve claramente representado en la figura 5.24 donde se observa la muestra de sepiolita sin tratar y tratada a $\text{pH}_i = 0$ (1 h) con un 15 % en peso de Cu.

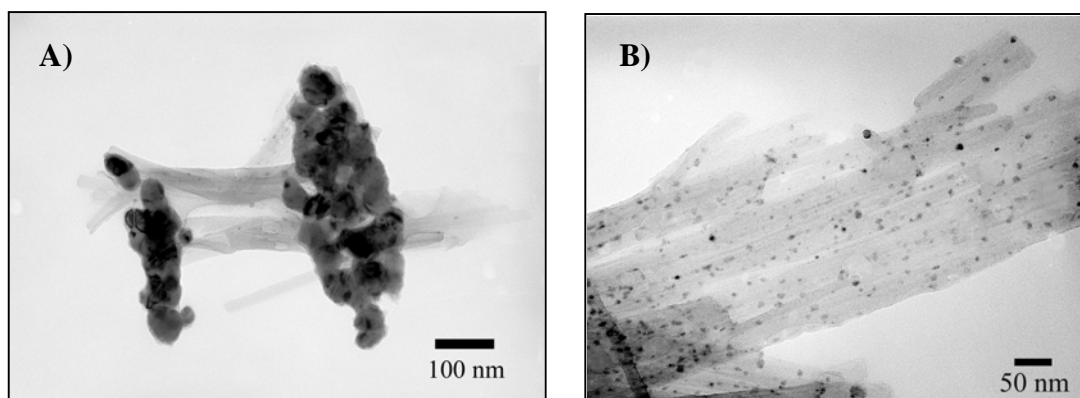


Figura 5.24. Micrografías electrónicas de transmisión de las muestras reducidas a 500 °C de sepiolita sin tratar (A) y tratada a $\text{pH}_i = 0$ durante 1 hora (B) con Cu.

Como se puede observar, la muestra sin tratar presenta partículas submicrónicas de Cu precipitadas en el exterior de las fibras de sepiolita, mientras que no se observan partículas de Cu de tamaño nanométrico. Por el contrario, en la muestra reducida de sepiolita con Cu tratada a $\text{pH}_i = 0$, se observan nanopartículas de Cu con un tamaño medio menor de 5 nm y una estrecha distribución del tamaño de partícula (Fig. 5.25).

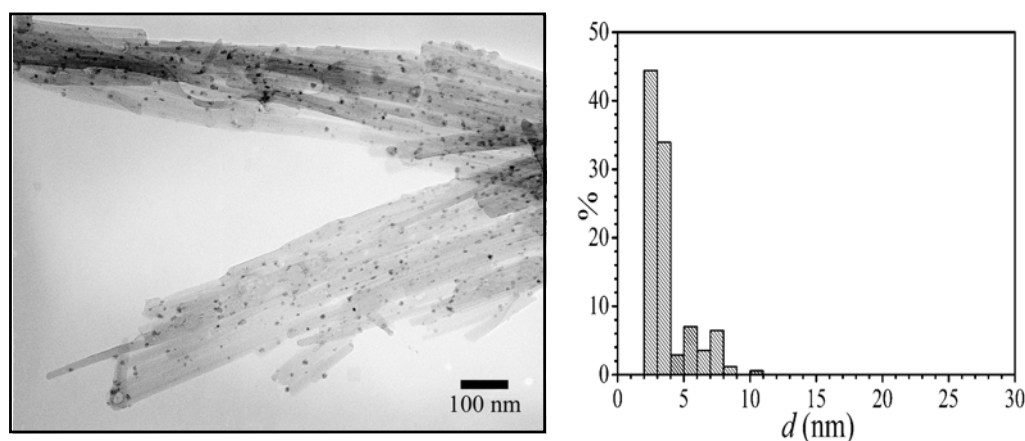


Figura 5.25. Micrografías electrónicas de transmisión de las muestras reducidas a 500 °C de sepiolita tratada a $\text{pH}_i = 0$ durante 1 hora con Cu e histograma del tamaño de partícula.

Las muestras de sepiolita tratada a $\text{pH}_i = 0$ (1 h) con Ni, Fe, Ag, Co y Au, presentan un aspecto muy similar a la de Cu, con una estrecha distribución del tamaño de partícula en todos los casos como se observa en la figura 5.26.

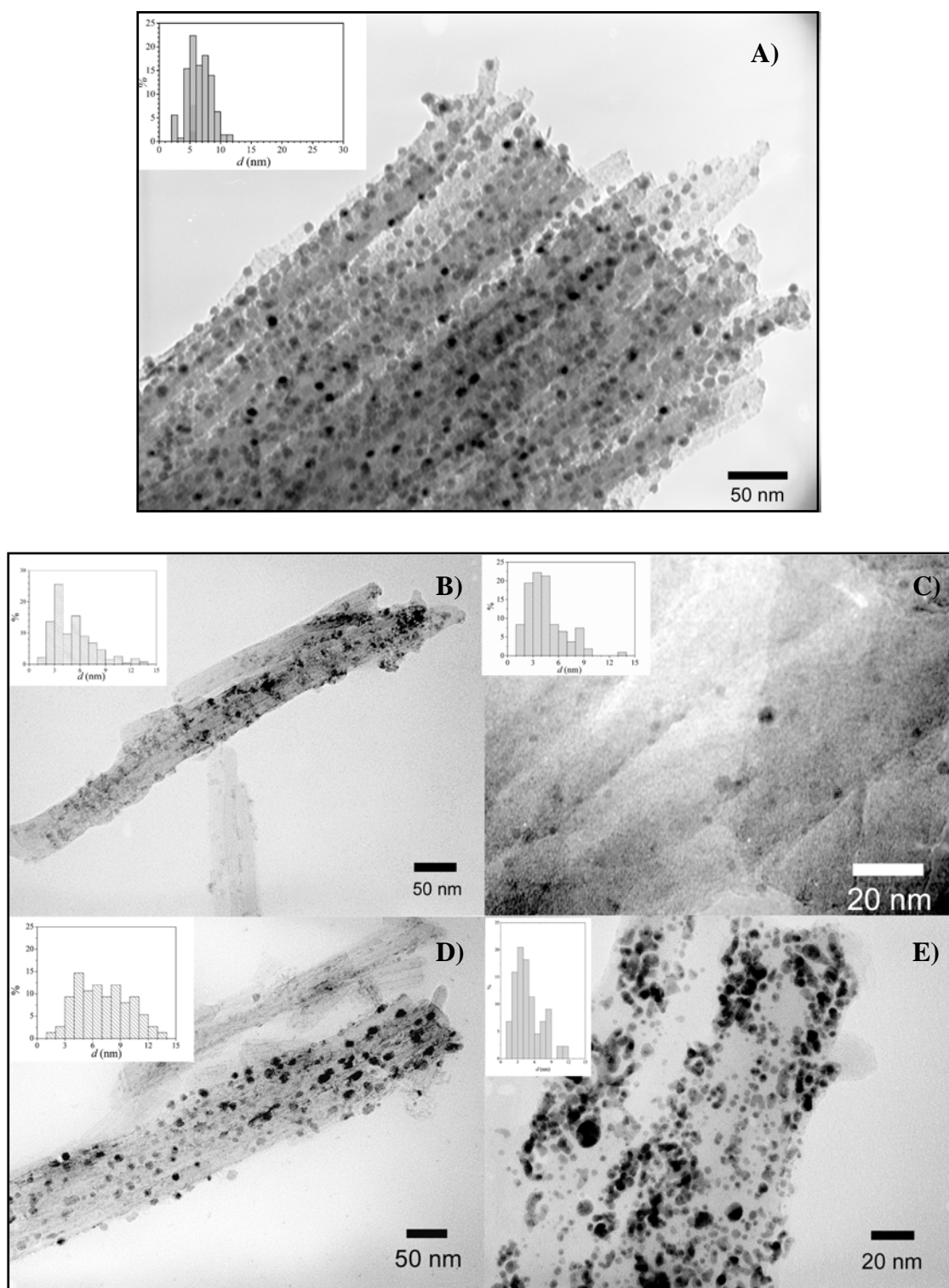


Figura 5.26. Micrografías electrónicas de transmisión de las muestras reducidas de sepiolita tratada a $\text{pH}_i = 0$ durante 1 hora con Ni (A), Fe (B), Ag (C), Co (D) y Au (E) con el histograma del tamaño de partícula.

Por otro lado, cuando la cantidad de metal que se añade a la suspensión de sepiolita en agua es mayor que la cantidad de huecos generados en la estructura por el tratamiento ácido, lo que sucede es que el precursor metálico, una vez que ha ocupado todos los huecos de la estructura, empieza a precipitar como partículas de aproximadamente 70-100 nm sobre la superficie de las fibras como se observa en la figura 5.27.

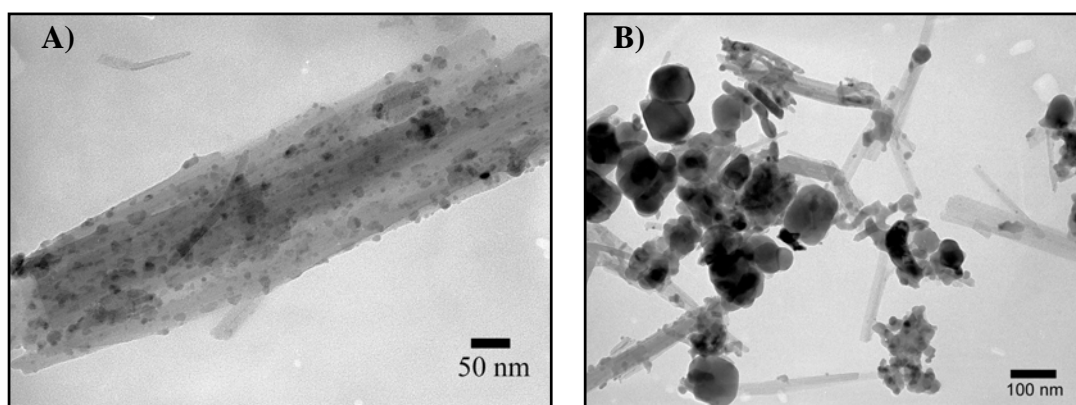


Figura 5.27. Micrográficas electrónicas de transmisión de las muestras de sepiolita reducida a 500 °C con un 15 % (A) y un 47 % en peso de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (B).

Para determinar la localización y el entorno de las nanopartículas metálicas dentro de la matriz de sepiolita se obtuvieron micrográficas electrónicas de transmisión de alta resolución. Al utilizar electrones muy energéticos (1200 KeV), se favoreció el contraste por fase, lo que permite observar a las nanopartículas metálicas embebidas en la matriz de sepiolita.

En la muestra de la sepiolita una vez reducida a 500 °C se observa como la matriz no presenta un ordenamiento cristalino definido (Fig. 5. 28 (A)). Sin embargo se observan pequeños nanocristales de sepiolita de 2 – 3 nm de diámetro medio en la fibra (Fig. 5. 28 (B)).

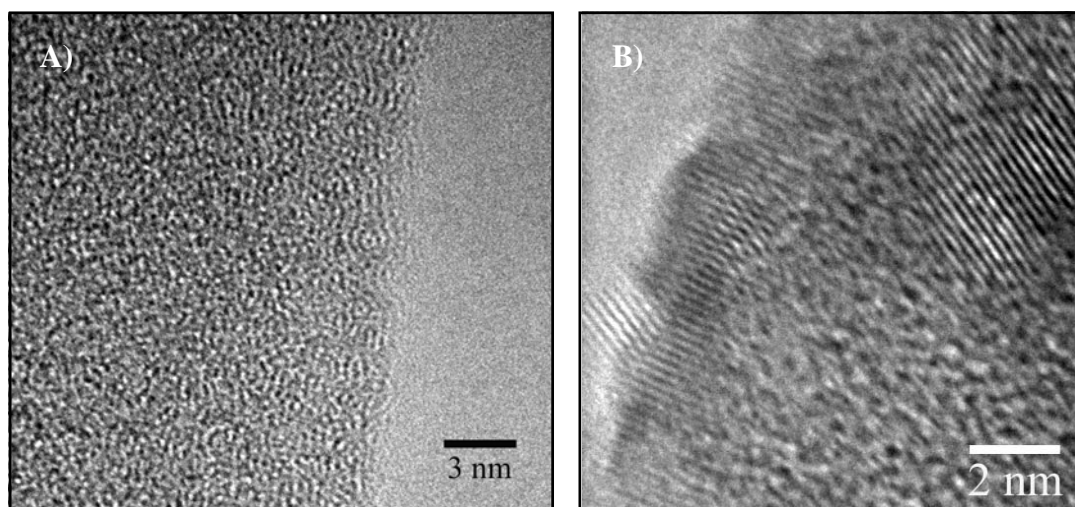


Figura 5.28. Micrografías electrónicas de transmisión de alta resolución de la matriz de sepiolita.

En la figura 5.29 se observa como las nanopartículas de Cu, Fe_3O_4 , Ag y Au, se encuentran aisladas en la estructura. Estas nanopartículas tienen un tamaño medio de entrono a 3 nm.

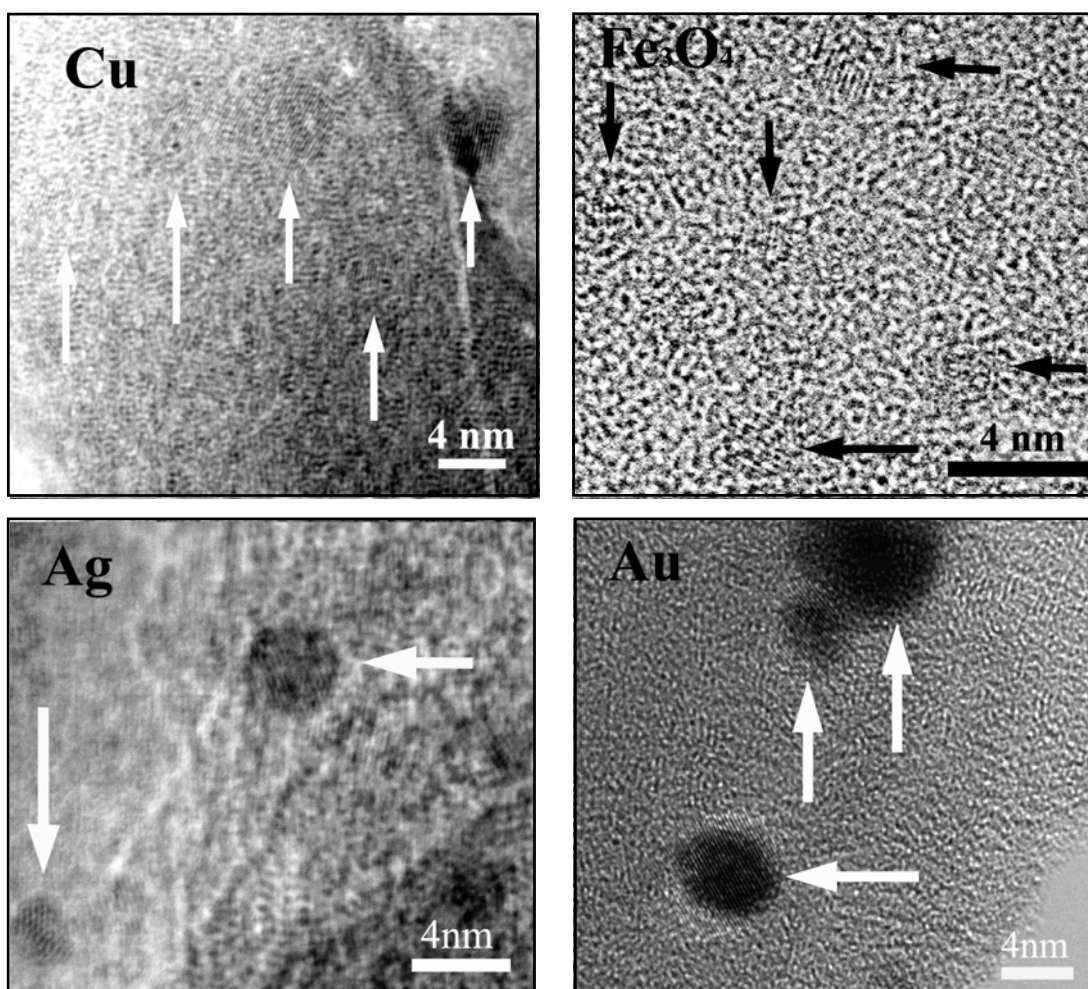


Figura 5.29. Micrografías electrónicas de transmisión de las muestras reducidas a 550 °C de sepiolita tratada a pH= 0 durante 1 hora con Cu, Fe_3O_4 , Ag y Au.

Por otro lado, cuando la muestra de sepiolita se somete a un tratamiento térmico de 60 °C en medio ácido, se lixivia la mayor cantidad de los cationes Mg^{2+} de la estructura (entorno al 90 %) y se obtiene un gel de sílice amorfo como se vio en el difractograma de rayos X, con las nanopartículas metálicas precipitadas sobre su superficie (Fig. 5.30).

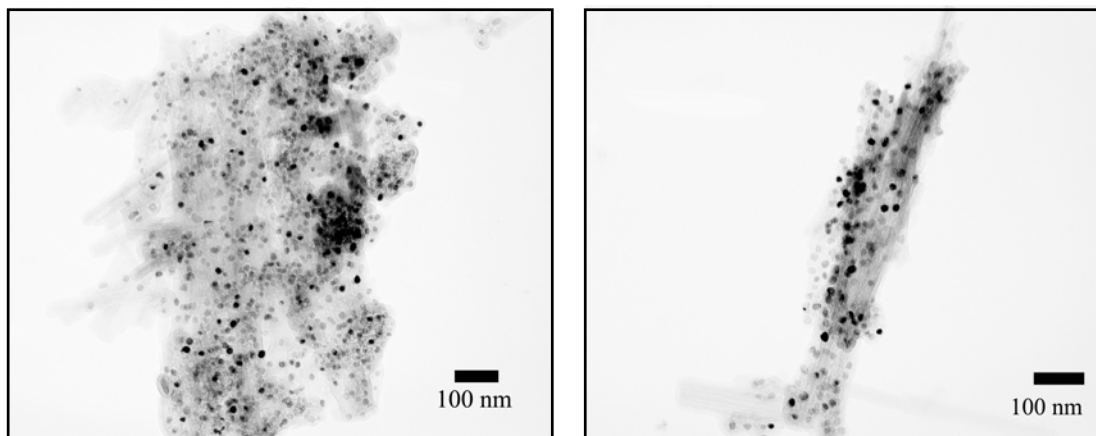


Figura 5.30. Micrografías electrónicas de transmisión de las muestras de sepiolita tratada térmicamente en medio ácido ($pH=0$) y reducida a 500 °C con un 15 % en peso de Ni.

En estas micrografías se observa como las nanopartículas de Ni presentan un tamaño medio de entre 20 y 30 nm. Estas nanopartículas se encuentran depositadas sobre la superficie de la sepiolita y por lo tanto, se encuentran expuestas al aire por lo que tiene lugar su oxidación como consecuencia de la elevada reactividad de estas nanopartículas metálicas. Estas muestras son más parecidas a las de la fase gamma de la alúmina expuestas en el capítulo 3, donde las nanopartículas de plata se encuentran depositadas sobre la superficie amorfa de la alúmina.

5.3. ESTUDIO DEL ENTORNO QUÍMICO

5.3.1. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE FOTOEMISIÓN DE RAYOS X (XPS)

Mediante la técnica de espectroscopia de fotoemisión de rayos X se puede obtener la energía de ligadura de los electrones de los niveles internos de los átomos a partir de la posición de los correspondientes picos de fotoemisión. En función de la intensidad, posición y forma de los picos, se puede determinar el estado de oxidación y la composición química de la superficie de la muestra, con una profundidad de $\sim 5 \text{ nm}^{25}$.

En primer lugar se midió la muestra de sepiolita tratada a $\text{pH}_i = 0$ con un 15 % en peso de Ni. Sin embargo, debido al carácter superficial que tiene esta técnica, donde la profundidad de medida que se alcanzó en las muestras fue de entre 2 y 5 nm, en el espectro se detectaron indicios de la presencia de Ni^0 y Ni_2SiO_4 pero con una intensidad comparable a la del ruido. Esto se puede interpretar como que la mayor proporción de nanopartículas se encuentran embebidas en el interior de la estructura de la sepiolita. Por el contrario, en el espectro de XPS de la muestra tratada a $\text{pH}_i = 2$ se observaron varios picos. En la figura 5.31 se muestra un espectro del nivel interno de la componente de baja energía del doblete espín-orbita del $2p_{3/2}$ del Ni de la sepiolita tratada a $\text{pH}_i = 2$, ajustado mediante una función combinación de una Gaussiana y Lorentziana.

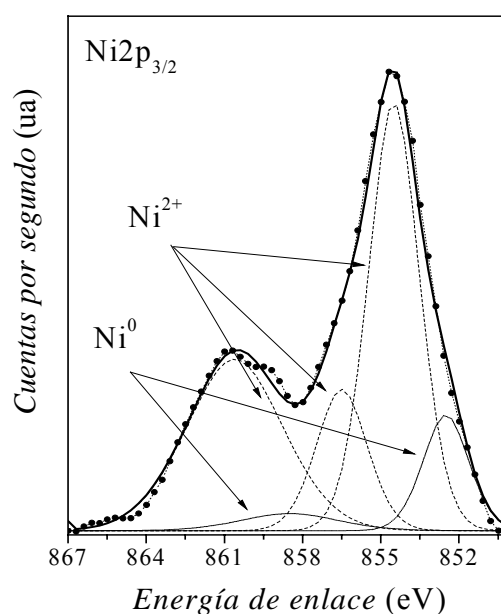


Figura 5.31. Espectro obtenido mediante XPS de la muestra de sepiolita de Ni reducida a 500 °C

El espectro puede descomponerse en los siguientes componentes: un pico centrado en 854.3 eV correspondiente al Ni^{2+} , con un satélite localizado a 1.7 eV hacia mayores energías de enlace asociado a un doblete de la línea principal, y otro satélite a 7 eV²⁶⁻³⁰. También aparece la señal del Ni metálico a 852.2 eV con su satélite a 5 eV. Estos satélites aparecen debido a que el fotoelectrón emitido pierde parte de su energía cinética para excitar a un electrón de valencia hacia un orbital desocupado.

Es un hecho bien sabido que los metales de transición presentan satélites cerca de las líneas de fotoemisión de electrones de los niveles profundos y de la banda de valencia³¹. Estas estructuras secundarias proporcionan información acerca del estado químico de los átomos³². Así, el pico doble de la línea principal es intrínseco al Ni^{2+} donde los defectos presentes pueden modificar en gran medida su intensidad²⁸. En este sentido la baja intensidad del satélite a 856.0 eV con respecto a la señal de la línea principal del Ni^{2+} a 854.3 eV observada en la sepiolita comparada con la del NiO ²⁸, podría estar relacionada con la presencia de cluster o átomos de Ni aislados²⁹. Por otra parte, la relación de intensidades del espectro de XPS para las especies del Ni, $I_{\text{Ni}^{2+}}/I_{\text{Ni}^0}$ en la muestra de sepiolita con un 15% en peso de Ni, es 4.0. En esta situación, el espectro del Ni $2p_{3/2}$ está dominado por la contribución de la señal del Ni^{2+} . Sin embargo, en el caso de una capa de óxido de níquel crecida sobre Ni^0 (111) a 300 K, la relación de intensidades³⁰ experimental es de 0.55. En la sepiolita la relación superficie/volumen es mucho mayor que en un material masivo por consiguiente la contribución de la señal $I_{\text{Ni}^{2+}}$ debería ser también mayor. Además, las nanopartículas de Ni al exponerlas al aire se oxidan completamente³³. Esto se debe a que, dado el carácter superficial de la técnica, la relación de intensidades medida en este caso ($I_{\text{Ni}^{2+}}/I_{\text{Ni}^0} = 4.0$), sugiere que la señal de Ni^{2+} detectada por XPS está producida predominantemente, por las nanopartículas de Ni metálico que, debido a su pequeño tamaño y a que se encuentran sobre la superficie de la sepiolita, se han oxidado completamente. Por otro lado, una pequeña fracción de Ni en forma de silicato podría estar contribuyendo en el ensanchamiento del pico principal hacia mayores energías de enlace ya que la señal del Ni 2p en una red de NiSiO_3 o Ni_2SiO_4 aparece a 856.5 eV y a 856.1 eV, respectivamente³⁴.

En la figura 5.32 se muestra el espectro del nivel interno del Cu 2p. El espectro se puede dividir en dos componentes principales: un pico centrado en 953.7 eV

correspondiente a la señal producida por el Cu – O (954.2 eV) y el Cu metálico (952.3 eV), y otro a 962.2 eV que corresponde al satélite del Cu – O con una pequeña contribución del satélite del Cu metálico. Estos valores coinciden con los valores observados para las fases estequiométricas puras de Cu y CuO. En este caso la relación de intensidades del espectro de XPS para las especies $I_{\text{Cu}^{2+}}/I_{\text{Cu}^0}$ es de 2.8. El espectro de XPS está dominado por la señal del Cu^{2+} , al igual que en el caso de la sepiolita con un 15 % en peso de Ni. Conclusiones similares pueden extraerse de los espectros de XPS de la sepiolita con plata.

El hecho de que la señal que domina en el espectro de XPS corresponda al metal oxidado, se debe a que las muestras analizadas están preparadas a $\text{pH}_i = 2$ por lo que la mayor parte del metal se encuentra en la superficie. El espesor de las fibras de sepiolita es de entre 5 y 10 nm, por lo que la concentración media de metal que se detecta tiene que ser mucho menor que la del metal oxidado. Sin embargo, el hecho más destacable es que se detecten nanopartículas metálicas lo cual indica que éstas se encuentran protegidas de la oxidación ya que, en el caso de las nanopartículas de Ni tienden a oxidarse rápidamente³⁵.

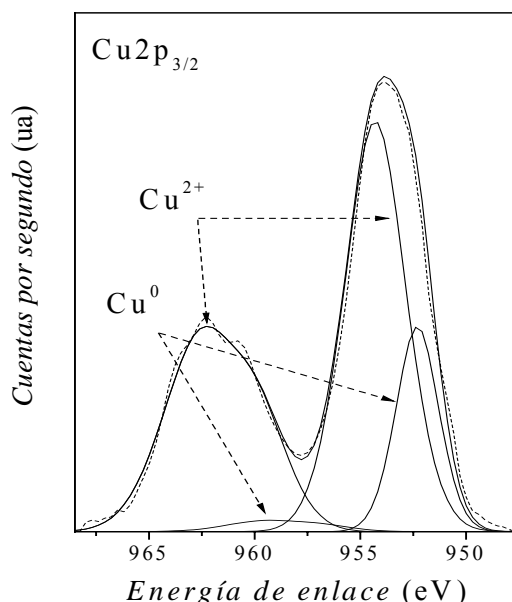


Figura 5.32. Espectro obtenido mediante XPS de la muestra de sepiolita con Cu y Ag.

Por lo tanto, es necesaria una técnica con una mayor profundidad para determinar el estado de las nanopartículas metálicas situadas en el interior de la estructura.

5.3.2. ESTUDIO MEDIANTE RMN

Esta técnica permite estudiar aspectos locales como son las interacciones mantenidas por el núcleo con el entorno, las cuales serían difíciles de abordar por otras técnicas como la difracción. Las medidas de resonancia magnética nuclear en estado sólido (MAS-RMN) permiten determinar el número de coordinación, la simetría de los ligandos en las muestras, así como las distorsiones presentes en el poliedro de coordinación.

En primer lugar se obtuvo el espectro de ^{29}Si RMN (ver figura 5.33) de la muestra de sepiolita tratada a pH= 2 con un 15% en peso de Al y la misma muestra reducida a 500 °C en atmósfera reductora.

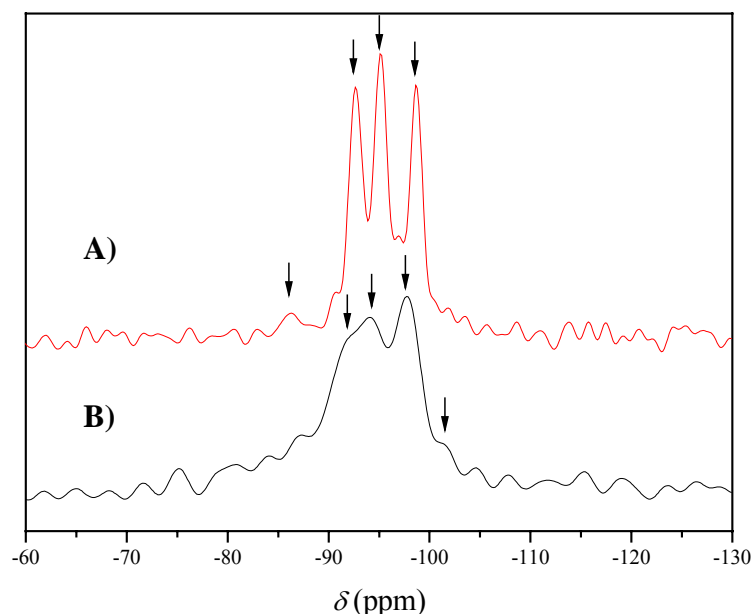


Figura 5.33. Espectro de ^{29}Si RMN para la muestra de sepiolita con Al (A) y reducida a 500 °C (B).

En esta figura se observan las líneas típicas del espectro de RMN del Si de la sepiolita sin tratar^{36,37}. De acuerdo con los estudios previos y como se puede esperar de una estructura cristalina, la muestra sin reducir presenta tres líneas claramente diferenciadas a -92.6, -95.1 y -98.6 ppm. Estas líneas corresponden a los átomos de Si ocupando posiciones próximas a los bordes, en los bordes del canal y en el centro con un entorno Q^2 , de la capa tetraédrica. También puede observarse un pico muy poco definido a -86 ppm que corresponde³⁸ a los grupos Q^2 (Si-OH). En el caso de la muestra reducida a 500 °C, desaparecen las líneas anteriores y aparecen dos líneas más anchas a

-97.66 y -94.13, debido a la pérdida de resolución entre los componentes como resultado del proceso de plegamiento³⁶ (Fig. 5.33 (B)). Esto se debe a que en este proceso, se produce un cambio en el ángulo de enlace Si-O-Si y Si-O-Mg. Por otro lado, este ensanchamiento también puede ser debido a que al tratar en medio ácido la sepiolita y sustituir parcialmente los átomos de Mg por Al, se forma un silicato de aluminio (Si-O-Al) tal y como se ha visto en otros casos en la literatura³⁷.

Además, se realizó el estudio de RMN del ^{27}Al ya que es muy sensible a esta técnica. El espectro de RMN del ^{27}Al de las muestras anteriores presenta un cambio en la coordinación del Al debido al plegamiento de la estructura (Fig. 5.34).

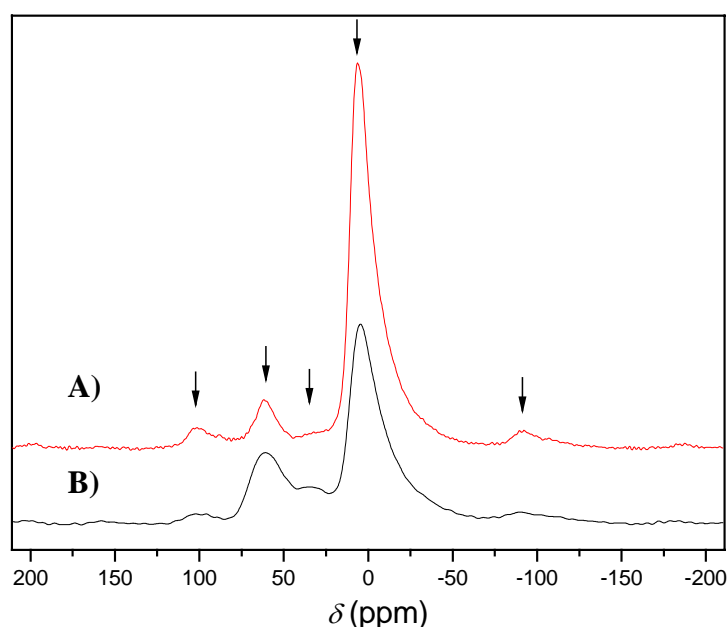


Figura 5.34. Espectro de ^{27}Al RMN para la muestra de sepiolita con Al (A) y reducida (B).

Como se puede ver en la figura 5.34, el espectro de la muestra de sepiolita con Al sin tratar térmicamente, presenta cuatro bandas que corresponden a los átomos de Al coordinados en posiciones octaédricas (5.63 ppm), tetraédricas (61.23 ppm) y a las bandas producidas por la rotación de la muestra (*side bands*). El espectro se asemeja al de alguna de las fases de las alúminas de transición tales como la η o la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. De hecho, las alúminas de transición de las fases eta y gamma, tienen una estructura tipo espinela y están constituidas por cationes Al^{3+} coordinados octaédricamente y tetraédricamente. Sin embargo, al tratar la muestra a 500 °C, la intensidad de la banda correspondiente a los Al coordinados octaédricamente disminuye considerablemente su intensidad, mientras que la de la banda correspondiente a la componente tetraédrica

aumenta y se ensancha. Por otro lado, si los cationes Al^{3+} han sustituido a una cierta cantidad de los cationes Mg^{2+} de la capa octaédrica de la estructura, al tratarlos a 500 °C perderán las dos moléculas de agua de coordinación, por lo que los cationes Al^{3+} junto con los Mg^{2+} situados en los bordes de los canales, tienden a coordinarse pentaédricamente con los oxígenos de la capa tetraédrica de silicio adyacente, de modo que pliegue su estructura. Por lo tanto, la disminución de la intensidad de la banda correspondiente a los cationes Al^{3+} coordinados octaédricamente junto con la aparición de una banda a 33.9 ppm que suele estar asociada a los cationes Al^{3+} coordinados pentaédricamente³⁹ parece que podría indicar que una parte del Al ha sustituido a algunos cationes Mg^{2+} de la estructura, aunque la presencia de esta banda también se asocia a la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se encuentra precipitada sobre la superficie de la sepiolita.

A la vista de los resultados, es necesaria otra técnica para poder elucidar la situación de los cationes metálicos que se introducen en la sepiolita.

5.3.3. ESTUDIO MEDIANTE ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

La espectroscopia Mössbauer con ^{57}Fe permite el análisis cualitativo y cuantitativo, incluyendo fases amorfas, de compuestos de Fe. La cuantificación de las interacciones hiperfinas permite diferenciar entre los distintos estados de oxidación del Fe, obtener información del tipo de coordinación y de la distorsión de la red cristalina, así como evaluar la magnitud del campo magnético hiperfino en el sitio nuclear⁴¹. Además, a partir de los estudios de los espectros Mössbauer con la temperatura, se puede obtener información acerca del comportamiento magnético de las muestras (determinación de las temperaturas de ordenamiento magnético, evolución con la temperatura de sistemas superparamagnéticos, etc.)

En este trabajo se han estudiado mediante espectroscopia Mössbauer los precursores y las muestras reducidas de la sepiolita con un 15% en peso de hierro, obtenidas mediante un tratamiento de lixiviación ácida moderado (pH= 2) y fuerte (pH= 0), para conocer el entorno del hierro en la estructura de la sepiolita. Además, se estudió una muestra de sepiolita preparada mediante una fuerte lixiviación ácida con un 7.5% de hierro y un 7.5% de Co.

En la figura 5.35 se muestran los espectros Mössbauer registrados a temperatura ambiente de las muestras sin reducir mencionadas anteriormente.

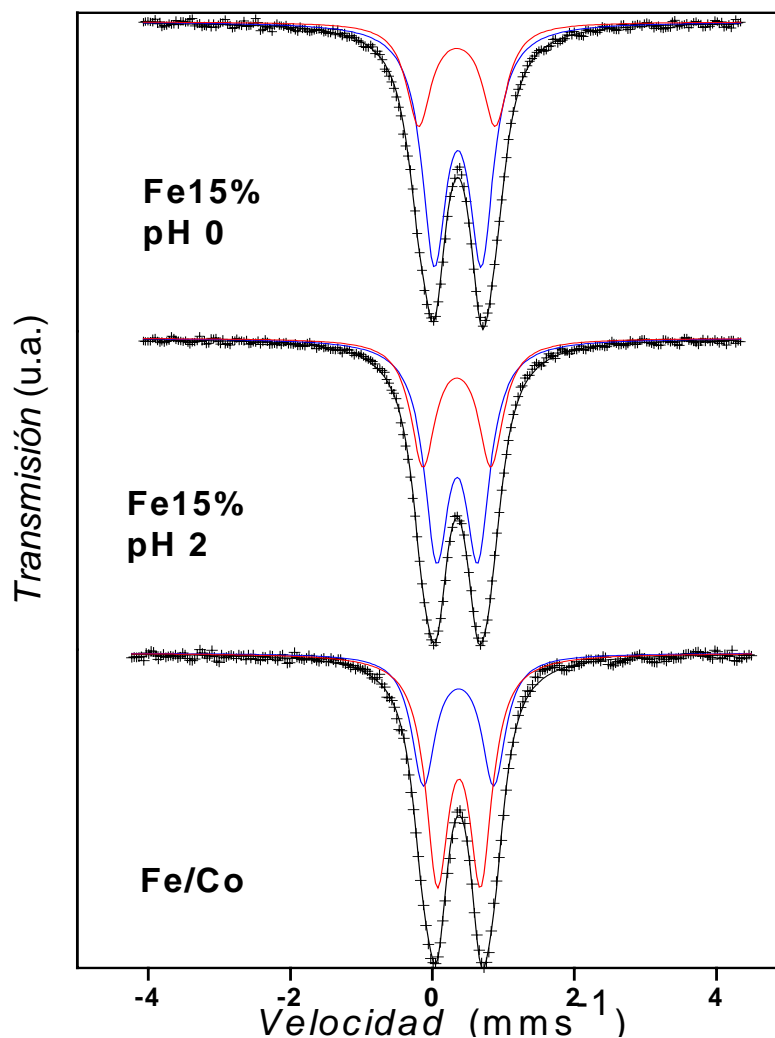


Figura 5.35. Espectros Mössbauer obtenidos en un estrecho rango de velocidades y a temperatura ambiente de los precursores de las muestras.

Los espectros están constituidos únicamente por dobletes paramagnéticos sin ninguna evidencia de los sextetes típicos de los materiales magnéticos. Los espectros obtenidos son anchos y un modelo de ajuste considerando un único doblete no reproduce satisfactoriamente los resultados experimentales. Los resultados del ajuste mejoran considerablemente al usar dos dobletes. Los parámetros obtenidos de este último tipo de ajuste se recogen en la tabla 5.10.

Muestra	Dobletes	δ (mms ⁻¹)	Δ (mms ⁻¹)	Área(%)
Fe 15% (pH= 0)	D1	0.36	0.66	69
	D2	0.35	1.8	31
Fe 15 % (pH= 2)	D1	0.34	0.58	62
	D2	0.35	0.96	38
Fe/Co	D1	0.37	0.61	62
	D2	0.37	0.99	38

Tabla 5.10. Parámetros Mössbauer a temperatura ambiente obtenidos del ajuste a dos dobletes de los espectros de los precursores de las muestras en un estrecho rango de velocidades.

En dicha tabla se muestran el desplazamiento isomérico (δ), el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) y el área relativa correspondientes a cada uno de los dobletes paramagnéticos empleados en el ajuste. Los parámetros obtenidos son, en todos los casos, característicos de especies de Fe^{3+} en coordinación octaédrica distorsionada. Como puede observarse, las diferencias existentes entre las diferentes muestras son muy pequeñas.

El ajuste a dos dobletes no implica necesariamente que la muestra contenga dos fases diferentes de Fe^{3+} o una fase con dos sitios de Fe^{3+} con entornos diferentes. Los datos son muy similares a los reportados para el caso de muchos oxihidróxidos de Fe^{3+} superparamagnéticos o amorfos (son compatibles, por ejemplo, con la presencia de goetita superparamagnética, lepidocrocita o ferridrita o una mezcla de todos ellos⁴⁰). Tampoco se puede descartar la posibilidad, a partir de una única medida a temperatura ambiente, de que una fracción de los cationes Fe^{3+} pudiera estar unida a la estructura de la sepiolita. Por lo tanto, a fin de investigar la naturaleza de los cationes de Fe^{3+} presentes en las diferentes muestras, se registraron series de espectros Mössbauer a diferentes temperaturas (entre 298 K y 16 K).

En la figura 5.36 se muestran los espectros Mössbauer registrados a diferentes temperaturas de la muestra de sepiolita con un 15% de hierro en peso y tratada a pH=0. El espectro registrado a 85 K está todavía constituido por un doblete paramagnético. Sin embargo, el espectro obtenido a 51 K muestra la presencia de relajación magnética incipiente, la cual se simuló introduciendo una banda muy ancha en el ajuste del

espectro. Este ensanchamiento indica una naturaleza magnética de la muestra, y se produce debido a que la contribución de la energía térmica a 51 K no es suficiente como para desordenar los momentos magnéticos.

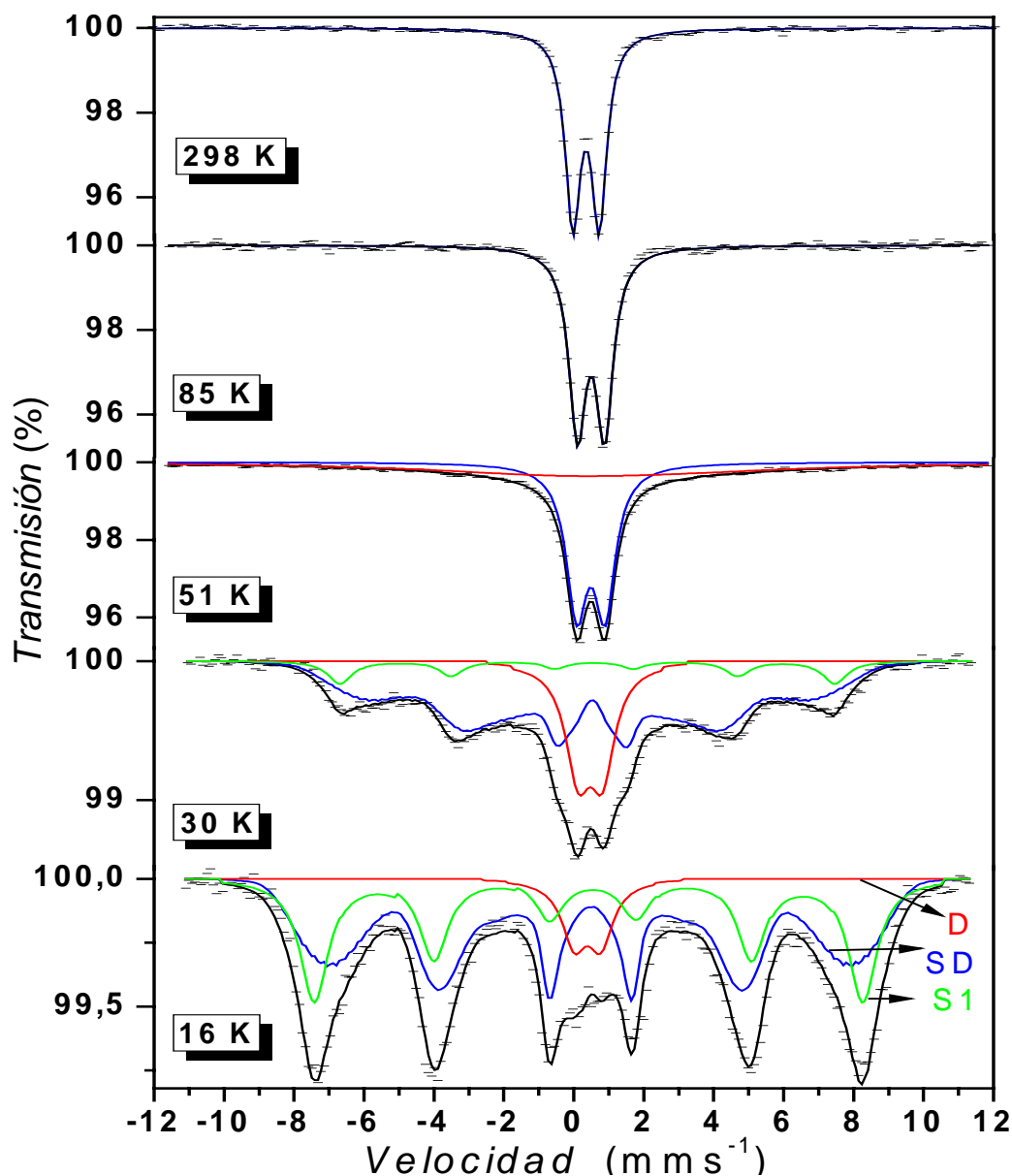


Figura 5.36. Espectro Mössbauer obtenido a distintas temperaturas para la muestra de sepiolita con un 15% en peso de Fe tratada a pH= 0.

En el espectro obtenido a 30 K aparece una componente magnética muy ancha. Esta componente magnética está mucho mejor definida en el espectro obtenido a 16 K. En la parte central del espectro se observa un pequeño doblete paramagnético que todavía se encuentra presente a esta temperatura. El espectro obtenido a 16 K se ajustó

considerando un sextete discreto (S1), una distribución magnética hiperfina (SD) y un doblete (D). Los resultados del ajuste se muestran en la tabla 5.11,

Componente	δ (mms ⁻¹)	Δ^2 o $2\epsilon^3$ (mms ⁻¹)	H(T)	Área (%)
D	0.40	0.71	--	5
S1	0.45	-0.13	48.7	36
SD	0.44	-0.02	46.5 ¹⁾	59

Tabla 5.11. Parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste del espectro registrado a 16 K de la muestra de sepiolita con un 15% de Fe tratada a pH= 0. 1) Máximo de la distribución de campos magnéticos hiperfinos. 2) Desdoblamiento cuadrupolar, se aplica a dobletes; 3) Desplazamiento cuadrupolar, se aplica a

donde H representa el campo magnético hiperfino. Los parámetros Mössbauer del sextete magnético discreto podrían ser asignados a algún oxihidróxido pobremente cristalizado del tipo de la ferrihidrita⁴⁰. Esta asignación está hecha, principalmente, basándose en el campo magnético hiperfino (48.7 T) y el valor del desplazamiento cuadrupolar (-0.13 mms⁻¹), tal y como puede verse en la tabla 5.12 donde se recogen los valores de la literatura⁴⁰⁻⁴² para los parámetros Mössbauer obtenidos a 4.2 K para diferentes oxihidróxidos de Fe³⁺. Los valores obtenidos para la distribución del campo magnético hiperfino no concuerdan con los valores característicos de la lepidocrocita (45.5 T)^{41,42}, sino que se asemejan más a los de un oxihidróxido del tipo de la ferrihidrita. El pequeño doblete observado a 16 K podría corresponder a una fracción de partículas muy finas de oxihidróxidos de Fe³⁺ con un tamaño de partícula lo suficientemente pequeño como para permanecer en estado paramagnético a 16 K o a una fracción de cationes Fe³⁺ incorporada a los sitios octaédricos de la red de la sepiolita.

Compuesto	δ (mms ⁻¹)	2ϵ (mms ⁻¹)	H(T)	WHFD ¹⁾
Goetita	0.48	-0.25	50.6	--
Lepidocrocita	0.43	0.02	45.5	
Ferrihidrita ²⁾	0.47	-0.02	46.5 ³⁾	7.6
	0.49	-0.07	49.3 ³⁾	6.0
	0.49	-0.07	50.0 ³⁾	4.7

Tabla 5.12. Parámetros Mössbauer obtenidos a 4.2 K para diferentes oxihidróxidos de hierro (III). ¹⁾ Anchura de la distribución del campo hiperfino. ²⁾ Los valores dependen de la cristalinidad, cuanto más bajo sea H, menor es la cristalinidad. ³⁾ Máximo de la distribución del campo magnético hiperfino.

La figura 5.37 muestra los espectros Mössbauer registrados a diferentes temperaturas de la muestra de sepiolita con un 15% en peso de hierro tratada a pH= 2.

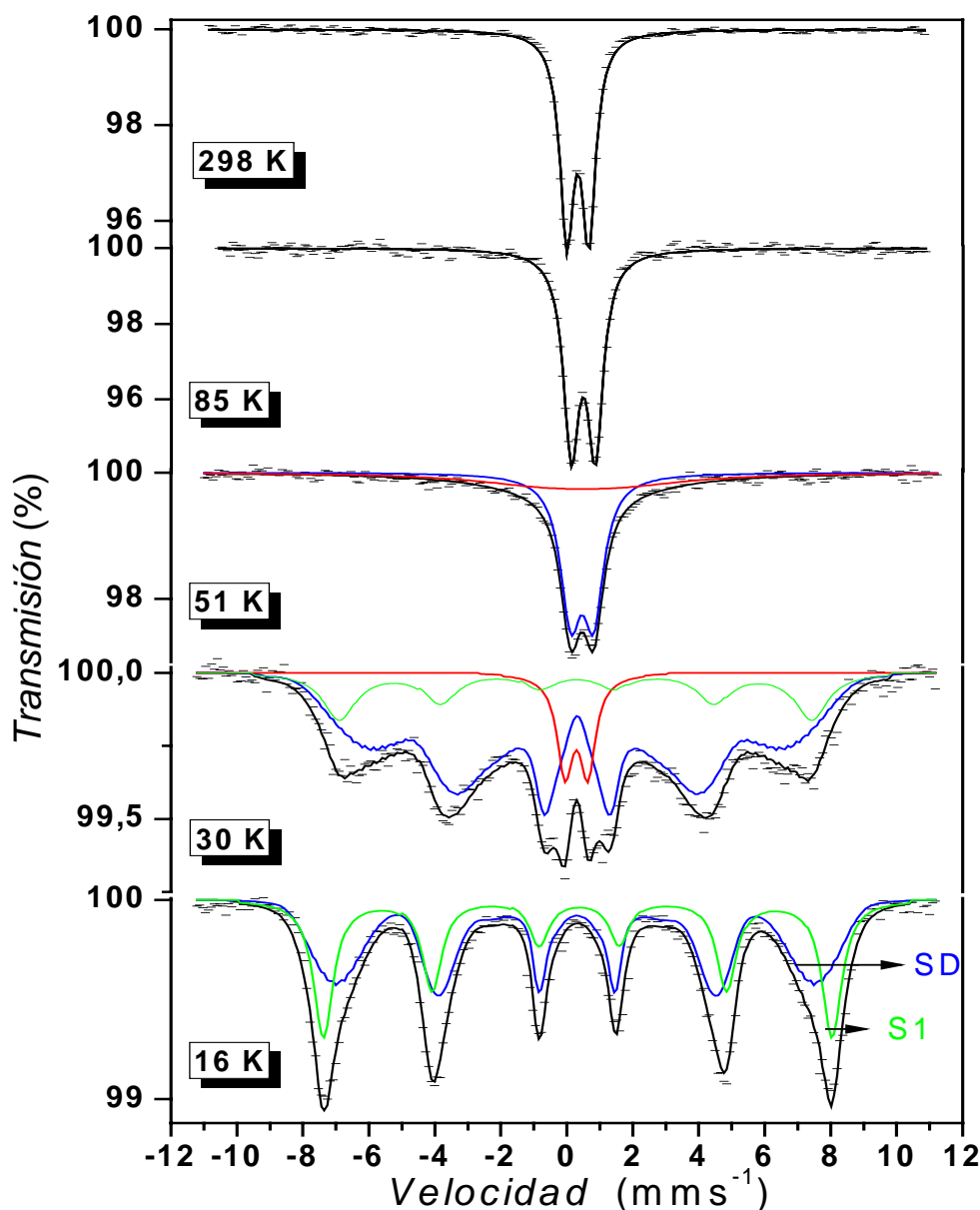


Figura 5.37. Espectros Mössbauer obtenidos a distintas temperaturas de la muestra de sepiolita con un 15% en peso de Fe tratada a pH= 2.

Al igual que en el caso de la muestra anterior, el orden magnético empieza a aparecer a 50 K. Sin embargo, en este caso, la componente magnética observada en el espectro obtenido a 30 K tiene una intensidad mayor que el espectro correspondiente de la muestra tratada a pH=0, mientras que el espectro obtenido a 16 K presenta unos sextetes magnéticos más estrechos así como la ausencia de componentes paramagnéticas. Los resultados del ajuste del espectro obtenido a 16 K considerando un

sextete discreto y una distribución de campos magnéticos hiperfinos se recogen en la tabla 5.13.

Componente	δ (mms ⁻¹)	Δ o 2ε (mms ⁻¹)	H(T)	Área (%)
S1	0.48	-0.05	47.9	42
SD	0.42	-0.06	45.0 ¹⁾	58

Tabla 5.13. Parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste del espectro registrado a 16 K de la muestra de sepiolita con un 15% de Fe tratada a pH= 2. ¹⁾ Máximo de la distribución de campos magnéticos hiperfinos.

El sextete discreto, S1, puede asignarse a un oxihidróxido pobremente cristalizado del tipo de la ferrihidrita tal y como sucedía en el caso anterior (el desplazamiento cuadrupolar no es lo suficientemente alto como para asignarlo a goetita). Por lo que se refiere a la distribución de campos magnéticos hiperfinos, SD, hay que hacer notar que en la muestra tratada a pH= 2, la anchura de la distribución de campos magnéticos hiperfinos es mucho más estrecha (9.9 T) y el máximo de la distribución aparece a un campo menor (45.0 T, similar al de la lepidocrocita) que en el caso de la muestra tratada a pH=0. Debido a esto y a la evolución del espectro con la temperatura, la cual indica que a una temperatura dada la componente magnética está mucho menos desarrollada en la muestra tratada a pH= 0 que en la muestra tratada a pH= 2, parece plausible asociar, en este último caso, la componente SD con la presencia de lepidocrocita superparamagnética^{41,42}. Esto está de acuerdo con el hecho de que a este pH no se han generado las suficientes vacantes octaédricas en la estructura de la sepiolita y por lo tanto, las nanopartículas de lepidocrocita tienden a precipitar sobre su superficie.

Los espectros Mössbauer registrados a distintas temperaturas de la muestra de sepiolita con un 7.5 % de hierro y un 7.5% de cobalto en peso se presentan en la figura 5.38. Como puede verse en esta figura, el comportamiento de esta muestra es bastante diferente al observado en las muestras anteriores. En la muestra de sepiolita con Fe/Co, el ordenamiento magnético comienza a 103 K. Entre esta temperatura y 16 K, se observa la coexistencia de un doblete paramagnético y una componente magnética, lo cual indica un comportamiento típicamente superparamagnético. En el espectro a 16 K todavía se observa un doblete paramagnético. Los resultados indican que esta muestra

presenta una distribución del tamaño de partícula muy amplia, ya que contiene partículas lo suficientemente grandes como para estar ordenadas magnéticamente a 103 K y suficientemente pequeñas como para permanecer paramagnéticas a 16 K (aunque no se pueda descartar que el doblete paramagnético observado a esta temperatura sea debido a una pequeña fracción de iones Fe^{3+} incorporados a los sitios octaédricos de la red de la sepiolita).

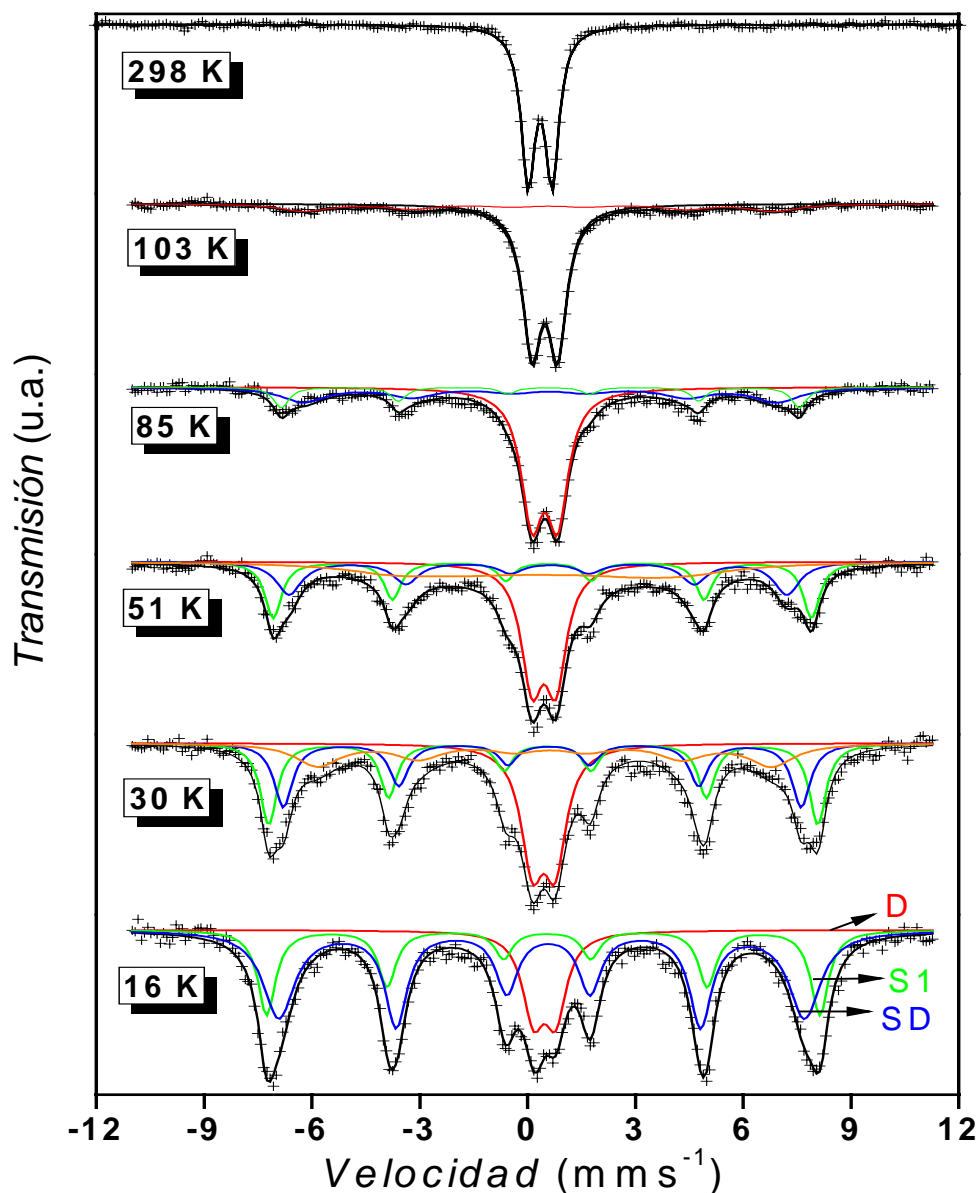


Figura 5.38. Espectros Mössbauer obtenidos a distintas temperaturas de la muestra de sepiolita con un 7.5 % en peso de hierro y un 7.5% en peso de cobalto tratada a $\text{pH}=0$.

Los resultados del ajuste del espectro obtenido a 16 K se muestran en la tabla 5.14. El campo magnético hiperfino del sextete discreto (47.7 T) es característico de un

oxihidróxido del tipo de la ferrihidrita, mientras que el máximo de la distribución de campos magnéticos hiperfinos (45.0 T) es compatible con la presencia de lepidocrocita superparamagnética^{41,42}.

Componente	δ (mms ⁻¹)	Δ o 2ε (mms ⁻¹)	H(T)	Área (%)
D	0.47	0.62	--	16
S1	0.49	-0.06	47.7	27
SD	0.49	-0.09	45.4 ¹⁾	57

Tabla 5.14. Parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste del espectro recogido a 16 K de la muestra de sepiolita con un 7.5% en peso de Fe y 7.5% en peso de Co tratada a pH= 0.

¹⁾ Máximo de la distribución de campos magnéticos hiperfinos.

Por otro lado, se registraron los espectros de las muestras reducidas. En la figura 5.39 (A) se presenta el espectro Mössbauer de la muestra de sepiolita con hierro tratada a pH= 0 y reducida a 550 °C. El espectro está dominado por un intenso sextete (S0) con parámetros (δ = 0.00 mms⁻¹, 2ε = 0.00 mms⁻¹, H= 32.9 T) característicos del hierro metálico. (Otro espectro registrado de esta muestra en un intervalo más amplio de velocidades y que no se presenta en esta memoria, indica, asimismo, la presencia de una pequeña componente magnética (5%) con un campo magnético hiperfino mayor, la cual puede ajustarse a dos sextetes con parámetros característicos de Fe₃O₄ (δ_1 = 0.3 mms⁻¹, $2\varepsilon_1$ = -0.02 mms⁻¹, H₁= 49.0 T; δ_2 = 0.62 mms⁻¹, $2\varepsilon_2$ = 0.00 mms⁻¹, H= 46.0 T)⁴⁰). Por último, el espectro también muestra varias componentes paramagnéticas en el centro del espectro. Para poder ajustar la parte central del espectro se consideraron dos modelos distintos. En el primero, se empleó un singlete con un desplazamiento isomérico ligeramente negativo, el cual podría ser debido a la presencia de Fe⁰ superparamagnético⁴³ y a dos dobletes característicos de especies de Fe²⁺. En el segundo modelo se consideró la presencia de un doblete característico de Fe³⁺ y dos dobletes característicos de Fe²⁺. Aunque las diferencias fueron pequeñas, el segundo modelo dio un valor menor de χ^2 . Además, los parámetros Mössbauer obtenidos para los dobletes del Fe²⁺ en el segundo modelo fueron más similares a los que presenta la muestra de sepiolita con hierro tratada a pH= 2 (ver abajo), y más consistentes con los valores obtenidos para estos dobletes a 16 K (tanto los desplazamientos isoméricos como los desdoblamientos cuadrupolares de los dobletes de Fe²⁺, aumentan con el

descenso de la temperatura como podría esperarse, mientras que, en el primer modelo, esta variación es totalmente errática). Por lo tanto, se considera como modelo más probable el que comprende un doblete característico de Fe^{3+} (D1) y dos dobletes con parámetros de Fe^{2+} (D2 y D3) (Fig. 5.39 (A y B) y tabla 5.16). Los parámetros Mössbauer obtenidos a partir ajuste del espectro a temperatura ambiente para el doblete D1, son característicos de cationes Fe^{3+} en coordinación octaédrica distorsionada. El espectro a 16 K todavía muestra la presencia del doblete de Fe^{3+} (Fig. 5.39 (B)).

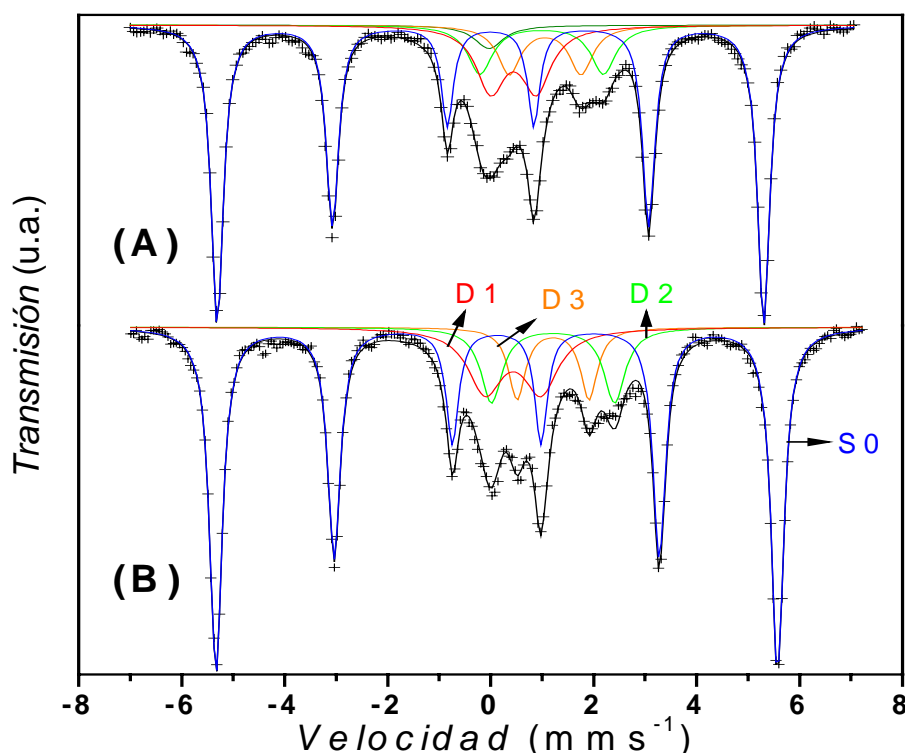


Figura 5.39. Espectro Mössbauer de la muestra de sepiolita con un 15% en peso de Fe tratada a $\text{pH}=0$ y reducida a 550°C obtenido a temperatura ambiente (A) y a 16 K (B).

Existen varias posibilidades para explicar la presencia de la componente paramagnética de Fe^{3+} en el espectro de 16 K de la muestra reducida de sepiolita de hierro tratada a $\text{pH}=0$. En principio, es poco probable que esta componente del Fe^{3+} sea debida a partículas muy pequeñas de oxihidróxido de hierro, ya que podría esperarse que estas partículas se redujeran fácilmente bajo las condiciones de reducción empleadas. Así, esta componente del Fe^{3+} podría ser debida a una fracción de Fe^{3+} que ocupa los sitios octaédricos de la estructura de la sepiolita y que presenta una coordinación o localización lo suficientemente confortable como para no reducirse.

Estos Fe^{3+} podrían ser los cationes que han sustituido al Mg^{2+} de la capa octaédrica de la sepiolita adyacentes a los Mg^{2+} de los bordes distales. Así, los Fe^{3+} en forma de oxihidróxido del tipo de la ferrihidrita, unidos a la estructura de la sepiolita en los bordes distales de la capa octaédrica, se reducirán a Fe metálico, mientras que los situados a continuación verán impedida su reducción debido a la necesidad de un mayor aporte energético para reducir el silicato de hierro formado⁴⁴. La anchura de la línea asociada a esta componente de Fe^{3+} es bastante elevada lo que sugiere la existencia de varios entornos de Fe^{3+} con coordinaciones ligeramente diferentes. Si los cationes Fe^{3+} permanecen en la estructura de la sepiolita, las interacciones de superintercambio* magnético entre los iones Fe^{3+} , los cuales presumiblemente, deberían estar bastante lejos uno del otro, serían muy débiles debido a la presencia de silicio. Esto explicaría la falta de componente magnética del Fe^{3+} en el espectro de 16 K. Otra posible explicación es que el proceso de reducción ha conducido a la formación de partículas extremadamente pequeñas de Fe_3O_4 con una temperatura de bloqueo menor de 16 K. Finalmente, una tercera explicación podría ser que si el tratamiento de reducción hubiera conducido a la destrucción parcial de la red de la sepiolita, podría formarse un silicato amorfo de Fe^{3+} , o alternatively, algunos iones Si^{4+} se podrían haber incorporado a la red del óxido u oxihidróxido de Fe^{3+} . Por último, los parámetros Mössbauer de los dobletes D2 y D3 (tabla 5.15) son característicos de cationes Fe^{2+} en configuración de alto espín en coordinación octaédrica de oxígeno, y son muy similares a los que presentan muchos cationes Fe^{2+} en silicatos, por lo que no se puede descartar que el tratamiento de reducción conduzca a la formación de algún silicato de Fe^{2+} .

Componente	δ (mms ⁻¹)	Δ o 2ε (mms ⁻¹)	H(T)	Área (%)
D1	0.37	0.95	--	20
D3	1.02	1.47	--	8
D2	1.05	2.29	--	10
S0	0.00	0.00	32.9	62

Tabla 5.15. Parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste del espectro registrado en un estrecho rango de velocidades y a temperatura ambiente de la muestra de sepiolita con un 15% en peso de Fe tratada a pH= 0 y reducida a 550 °C.

* Superintercambio es el intercambio que se produce entre cationes vecinos a través de la interacción de un electrón orbital del ión del oxígeno intermedio entre los átomos de Fe^{3+} .

El espectro Mössbauer de la muestra de sepiolita con hierro tratada a pH= 2 y reducida a 500 °C, obtenido a temperatura ambiente no muestra ninguna componente magnética, sólo dobletes paramagnéticos. La figura 5.40 muestra el espectro obtenido en un rango estrecho de velocidades.

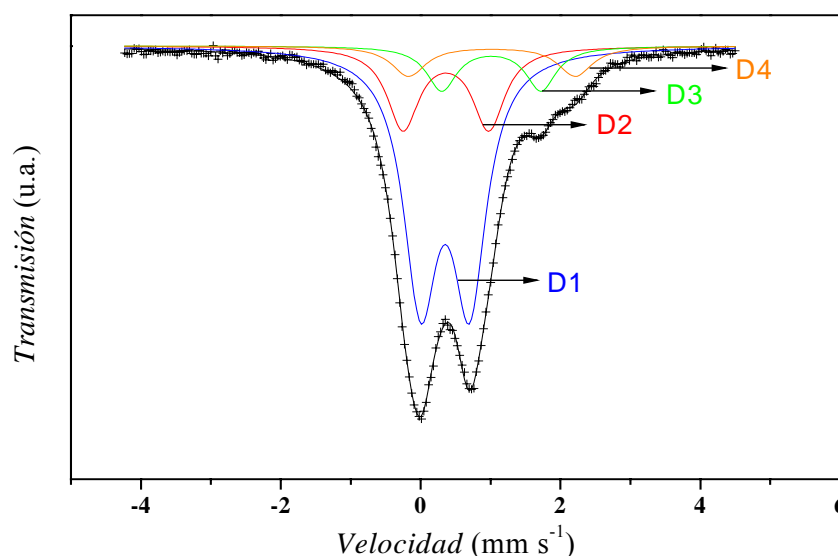


Figura 5.40. Espectro Mössbauer obtenido a temperatura ambiente para la muestra de sepiolita con un 15% en peso de Fe tratada a pH= 2 y reducida a 500 °C.

El mejor ajuste se obtuvo considerando dos dobletes de Fe^{3+} (D1 y D2) y dos de Fe^{2+} (D3 y D4). Los parámetros de los dobletes de Fe^{2+} (tabla 5.16) son casi idénticos, dentro del error experimental, a los obtenidos en el espectro de la muestra anterior y, al igual que en ese caso, pueden asignarse a la formación de silicatos de Fe^{2+} .

Componentes	δ (mms ⁻¹)	Δ o 2ε (mms ⁻¹)	Área (%)
D1	0.35	0.70	62
D2	0.36	1.22	20
D3	1.01	1.42	10
D4	1.05	2.38	8

Tabla 5.16. Parámetros Mössbauer obtenidos en el ajuste del espectro recogido a temperatura ambiente para la muestra de sepiolita con un 15% en peso de Fe tratada a pH= 2 y reducida a 500 °C.

Los parámetros de los dos dobletes de Fe^{3+} (tabla 5.16) son muy similares a los obtenidos para la muestra sin reducir. Sin embargo, los espectros obtenidos a temperatura ambiente dan una información muy poco específica sobre la naturaleza de

las especies de Fe^{3+} que contribuyen a estos dobletes, por lo que, de nuevo, fue necesario el registro de una serie de espectros a bajas temperaturas (*Fig. 5.41*). Los espectros obtenidos entre 125 K y 16 K muestran la coexistencia de la contribución paramagnética de Fe^{3+} y dos componentes magnéticas M1 y M2 (dado que este espectro fue obtenido en un gran rango de velocidades sólo se empleó un doblete de Fe^{3+} en el ajuste), indicando claramente un comportamiento superparamagnético.

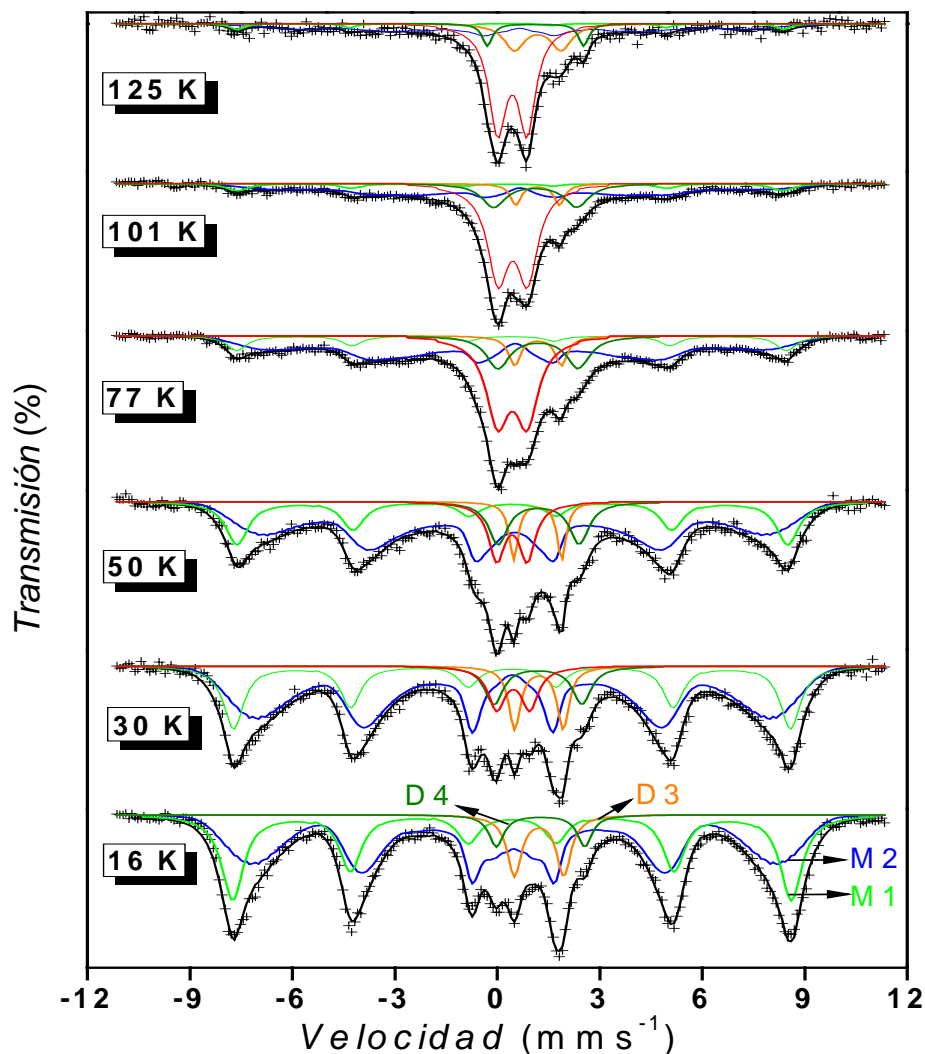


Figura 5.41. Espectro Mössbauer obtenido a distintas temperaturas para la muestra de sepiolita con un 15% en peso de Fe tratada a pH= 2 y reducida a 500 °C.

Las dos componentes magnéticas que aparecen en el espectro de 125 K son características de Fe_3O_4 . Por lo tanto, se puede asumir que el doblete es debido a pequeñas partículas de Fe_3O_4 las cuales están por encima de su temperatura de bloqueo.

Es bien conocido que por debajo de la transición de Verwey* (119 K) el “electron hopping” entre los iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en las posiciones B de Fe_3O_4 esta inhibido y el espectro Mössbauer cambia notablemente⁴⁰. La componente magnética observada en el espectro recogido a 16 K (muy por debajo de la transición de Verwey) no parece que sea debida a la magnetita (Fe_3O_4) ya que es muy diferente de los espectros característicos de magnetita a esa temperatura⁴⁵. Sin embargo, es también conocido que, la baja cristalinidad, no estequiometría e incorporación de cationes externos (como el Si^{4+}) pueden afectar al intercambio electrónico en los sitios B, produciendo un cambio o, incluso, suprimiendo dicha transición⁴⁰. Esto es lo que está sucediendo probablemente en el espectro de 16 K de esta muestra, puesto que la componente magnética del espectro es bastante ancha lo que indica que la relajación magnética es todavía importante a esta temperatura. Los parámetros Mössbauer obtenidos a partir del ajuste del espectro de 16 K están recogidos en la tabla 5.17. Las especies de Fe^{2+} (D3 y D4) todavía permanecen en estado paramagnético a 16 K.

Componentes	δ (mms ⁻¹)	Δ o 2ε (mms ⁻¹)	H(T)	Área (%)
D3	1.22	1.45	--	9
D4	1.25	2.59	--	4
M1	0.44	0.00	50.8	35
M2	0.48	0.02	48.0 ¹⁾	52

Tabla 5.17. Parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste del espectro registrado a 16 K de la muestra de sepiolita con Fe tratada a pH= 2 y reducida a 500 °C. ¹⁾ Máximo de la distribución de campos magnéticos hiperfinos.

Por último, los espectros Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente y a 16 K de la muestra de sepiolita con Fe y Co reducida a 600 °C, están representados en la figura 5.42. Los espectros son parecidos a los obtenidos para la muestra de sepiolita con Fe tratada a pH= 0 y reducida a 600 °C, excepto por el hecho de que, además de la contribución de hierro metálico, el espectro de la muestra de sepiolita con Fe/Co muestra la presencia de un nuevo sextete (M2) con parámetros que son compatibles con

* La Transición de Verwey consiste en que por encima de 119 K el electrón está deslocalizado entre los cationes Fe^{2+} y Fe^{3+} permitiendo la conducción eléctrica y por debajo, está localizado en los cationes Fe^{2+} originando lo que se llama ordenamiento de carga. Esta localización espacial impide el movimiento de cargas y en consecuencia el material se comporta como aislante. Además, se produce la distorsión de la red cristalina induciendo una transformación de fase cristalina de cúbica a tetragonal.

la presencia de una aleación^{46,47} de Fe/Co (tabla 5.18). En el espectro obtenido a 16 K también se observa la presencia de un doblete de Fe^{3+} paramagnético igual que sucedía en el caso de la muestra de sepiolita con Fe tratada a $\text{pH}=0$ y reducida a $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, donde esta componente se asociaba a la fracción de Fe^{3+} que ha ocupado las vacantes octaédricas de la estructura de la sepiolita después del tratamiento ácido. Como era de esperar, esta componente no se observó en el caso de la sepiolita tratada a $\text{pH}=2$ ya que a este pH , no se producen las suficientes vacantes catiónicas.

Componentes	$\delta\text{ (mm s}^{-1}\text{)}$	$\Delta\text{ o }2\varepsilon\text{ (mm s}^{-1}\text{)}$	H(T)	Área (%)
D	0.40	0.78		12
D3	1.01	1.39	--	5
D4	1.03	2.25	--	11
M1	0.00	0.00	33.0	33
M2	0.01	-0.01	33.9	39

Tabla 5.18. Parámetros Mössbauer obtenidos del ajuste del espectro registrado a temperatura ambiente de la muestra de sepiolita con un 7.5% en peso de Fe y 7.5% en peso de Co tratada a $\text{pH}=0$ y reducida a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

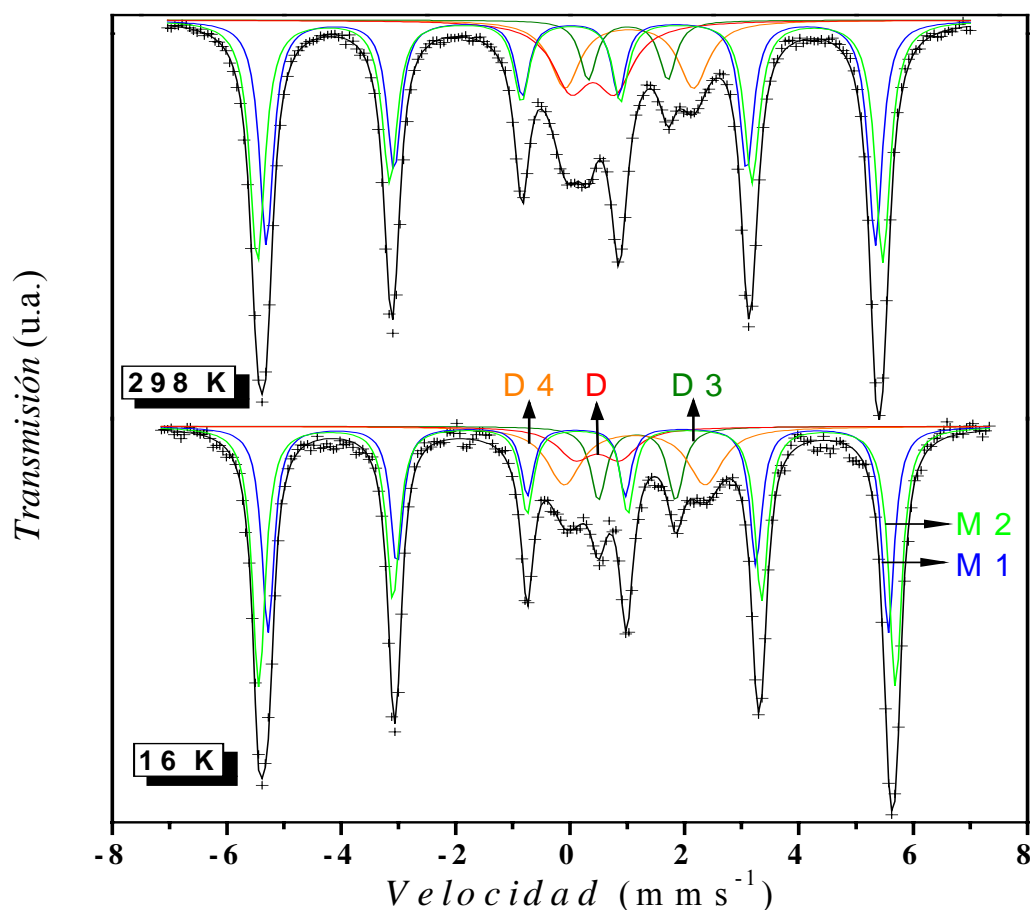
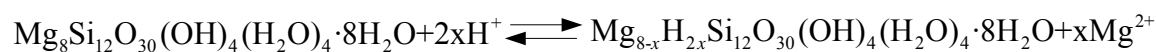


Figura 5.42. Espectro Mössbauer obtenidos a temperatura ambiente y 16 K para la muestra de sepiolita con un 7.5 % en peso de Fe y un 7.5% de Co tratada a $\text{pH}=0$ y reducida a $600\text{ }^{\circ}\text{C}$.

5.4. MECANISMO QUE INTERVIENE EN EL PROCESO DE OBTENCIÓN DE LAS NANOPARTÍCULAS

El tamaño así como la localización y la dispersión de las nanopartículas metálicas obtenidas en una matriz de sepiolita, varían en función del tratamiento ácido al que ha sido sometida la matriz, tal y como se ha visto en los apartados anteriores. De este modo, se pueden obtener nanopartículas metálicas sobre la superficie externa de la sepiolita producidas por la adsorción de los cationes metálicos en forma de hidróxidos u oxihidróxidos, en los silanoles localizados en los bordes externos de los canales de la estructura. Estos silanoles se comportan como centros ácidos de Lewis donde tiene lugar la nucleación⁴⁸. Por otro lado, mediante una extracción de cationes a través de un tratamiento ácido, se pueden formar silanoles en el interior de los canales. La formación de vacantes en el interior de la estructura da lugar a la sustitución de una parte de los cationes magnesio por los cationes metálicos mientras que el resto quedarán adsorbidos en los bordes de la capa octaédrica de la estructura en el interior de los canales y sobre la superficie de la sepiolita⁴⁹.

El método de preparación comienza, por lo tanto, con el ataque ácido a una suspensión acuosa de sepiolita. La sepiolita se comporta como un fluido reopésico cuando se dispersa en agua, aumenta su viscosidad con la velocidad de cizalla o agitación. Al bajar el pH por debajo de 3 mediante el tratamiento ácido, la sepiolita disminuye su viscosidad con agitación constante, es decir, el fluido pasa a ser tixotrópico⁶. Durante este proceso tiene lugar la lixiviación de los cationes magnesio^{2,50,51} disolviendo la capa octaédrica de la estructura debido a su naturaleza básica, de acuerdo a la siguiente ecuación.



De este modo, se generan vacantes octaédricas en los canales interiores y exteriores de la sepiolita en función del tratamiento de lixiviación (*Fig. 5.43*).

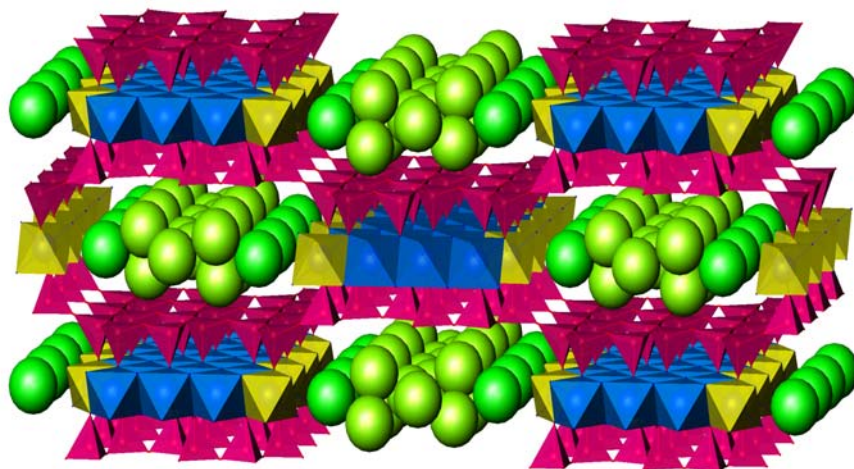
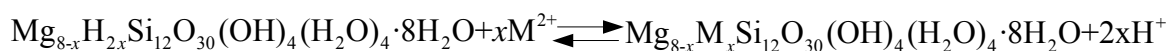


Figura 5.43. Esquema de la estructura de la sepiolita. Los cationes Mg^{2+} de los bordes de la capa octaédrica están representados en amarillo.

A continuación, una vez generadas las vacantes, se añade una solución acuosa o ácida del metal requerido (en función de las condiciones de solubilidad del metal) a la suspensión de sepiolita⁵². En la mayoría de los casos se ha usado el cloruro del metal requerido como sal de partida, pero también se han probado con éxito otras sales metálicas como nitratos, sulfatos, acetatos y óxidos. Después de un tiempo de homogenización de la suspensión, los cationes metálicos (M) se adsorben en los canales a través de los silanoles formados en las posiciones distales de la capa octaédrica según la ecuación de equilibrio:



El intercambio iónico está basado en las propiedades anfóteras de los grupos silanoles donde, en función del pH, se generan cargas superficiales de distinto signo^{21,53,54}:



El intercambio tiene lugar durante la adición de NaOH a la solución. De modo que, al elevar el pH de la suspensión se produce la incorporación de los cationes metálicos a la estructura en forma de silicatos y su precipitación en forma de hidróxidos u oxihidróxidos, debido a que la constante de solubilidad de éstos es menor que la de los cationes magnesio⁵⁵. Por lo tanto, los cationes metálicos ocuparán las posiciones octaédricas en sustitución de los cationes magnesio^{1,13,50}. El proceso de sustitución puede verse en la figura 5.44, donde se muestra la estructura de la sepiolita sin las moléculas de agua

zeolíticas. En la figura se diferencian en color amarillo las posiciones distales de la capa octaédrica, cationes magnesio situados en los bordes de la estructura de los canales.

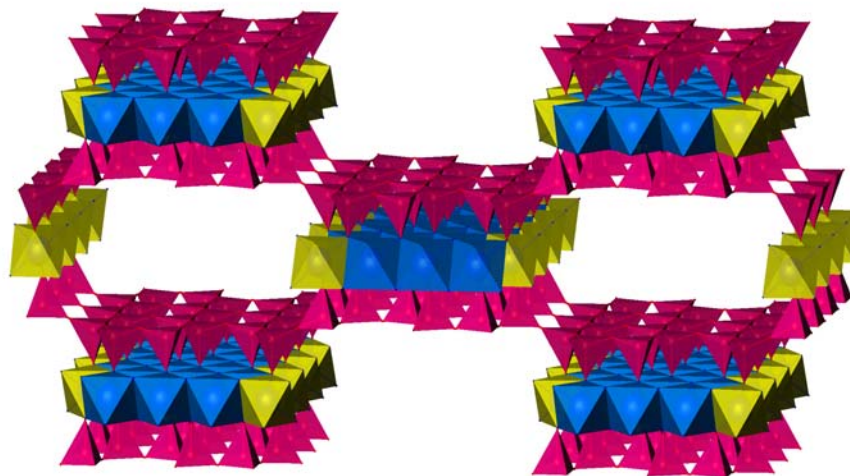


Figura 5.44. Esquema de la estructura de la sepiolita sin el agua zeolítica de los canales.

Una vez introducido el metal en las muestras, estas se reducen en atmósfera reductora de 90%Ar/10%H₂ a una temperatura suficiente para que se produzca simultáneamente, la reducción del metal y el plegamiento de la estructura debido a la pérdida de las moléculas de agua (Fig. 5.45.).

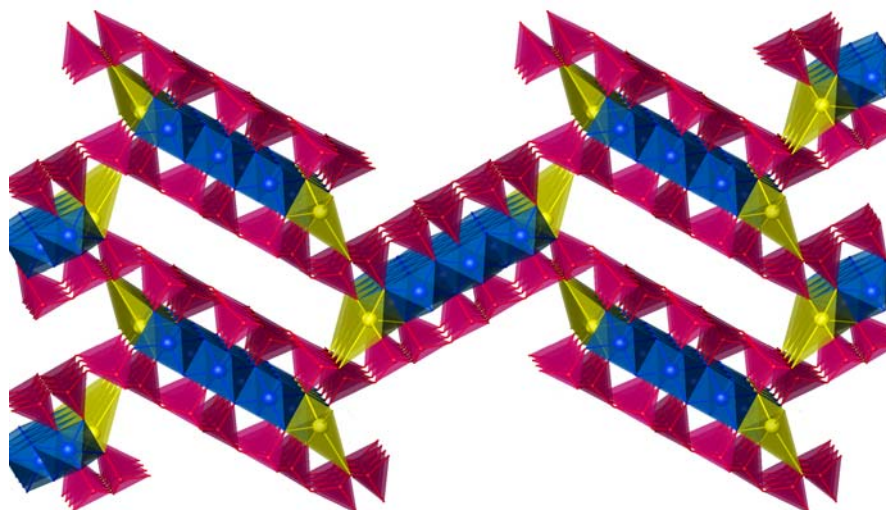
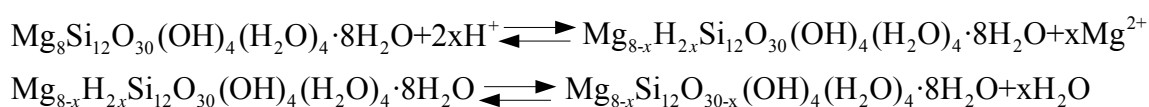


Figura 5.45. Esquema de la estructura de la sepiolita plegada.

Este acoplamiento se puede asimilar a un efecto Hedvall⁵⁶, ya que los cationes magnesio y metálicos introducidos aparecen coordinados en la capa octaédrica, manteniendo la estructura de modo que al producirse la reducción de los cationes metálicos la estructura de la sepiolita colapsa irreversiblemente, perdiendo todas las moléculas de agua. Como consecuencia, la capa octaédrica se pliega atrapando a las nanopartículas metálicas formadas (~ 5 nm) y, por lo tanto, evitando los procesos de aglomeración.

En la literatura existen muchos estudios acerca de la capacidad adsorbente de metales sobre la sepiolita^{1,50,57,58}. En estos estudios se discuten los mecanismos de adsorción de los cationes metálicos en la sepiolita. Esta adsorción tiene lugar mediante la sustitución de los cationes magnesio de la capa octaédrica de la estructura y a través de los grupos silanoles de la superficie. Se ha visto que en función de los tratamientos de activación ácida y térmica es posible aumentar la superficie específica de la sepiolita como consecuencia de la disolución de los cationes magnesio de la estructura^{50,58,59}. Sin embargo, la capacidad de intercambio iónico se elimina con el tratamiento ácido debido a que un tratamiento ácido prolongado o activado térmicamente, lixivia una cantidad de cationes magnesio demasiado elevada por lo que la estructura de ésta se amorfiza manteniendo su morfología fibrosa² pero colapsando las capas octaédricas⁵⁸ e impidiendo, por lo tanto, la obtención de nanopartículas en su interior (*Fig. 5.46*). De modo que los cationes metálicos se adsorben en forma de hidróxidos sobre los silanoles superficiales. Por lo tanto, la cantidad a lixiviar debe ser la justa para que la estructura de canales pueda plegar atrapando las nanopartículas metálicas en su interior durante el proceso de reducción. Esta estructura fibrosa se mantiene incluso después de lixiviar los cationes magnesio en su mayoría, mediante la reacción de condensación de los silanoles formando un enlace tipo Si – O – Si (Siloxano) en el interior de la estructura^{5,50,51} (*Fig. 5.47 – 5.49*).



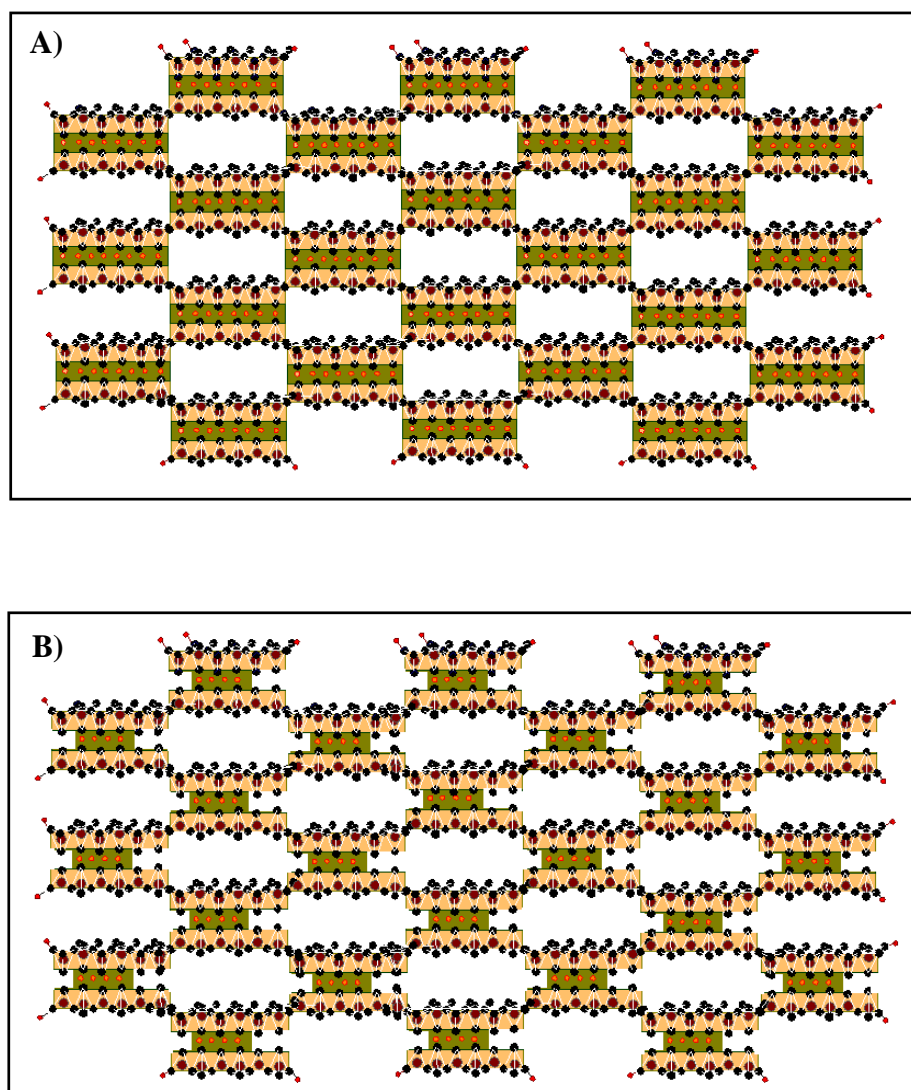


Figura 5.46. Esquema de la estructura de la sepiolita sin tratar (A) y tratada a $\text{pH}=0$ durante 1 hora (B).

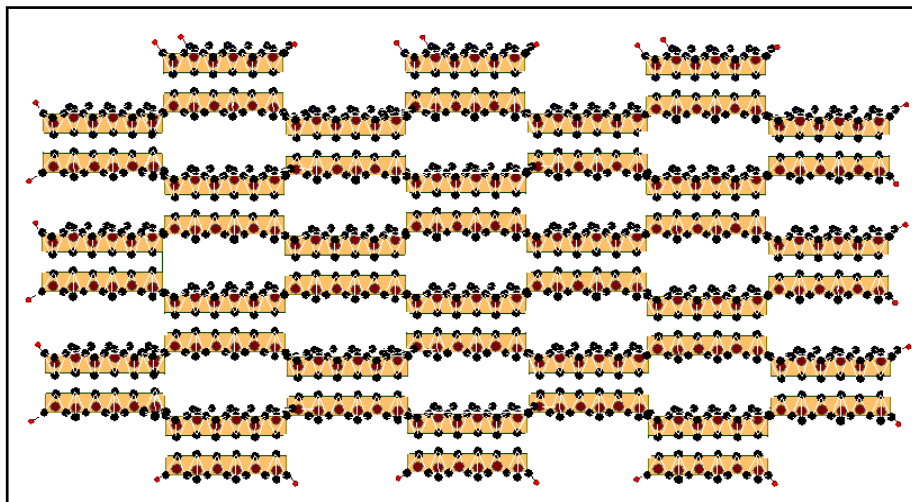


Figura 5.47. Esquema de la estructura de la sepiolita tratada a pH= 0 durante 24 horas.

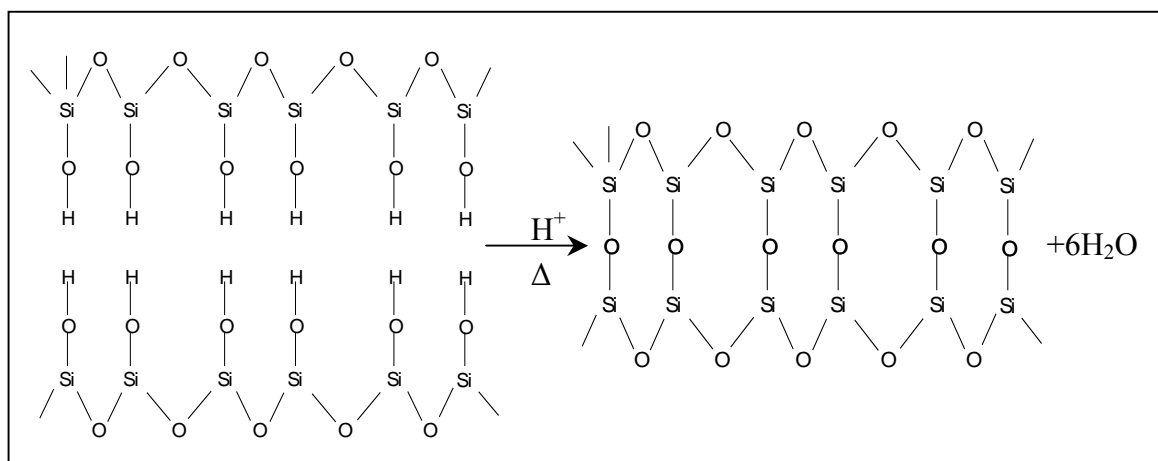


Figura 5.48. Esquema de la formación de siloxanos por la condensación de los grupos silanol.

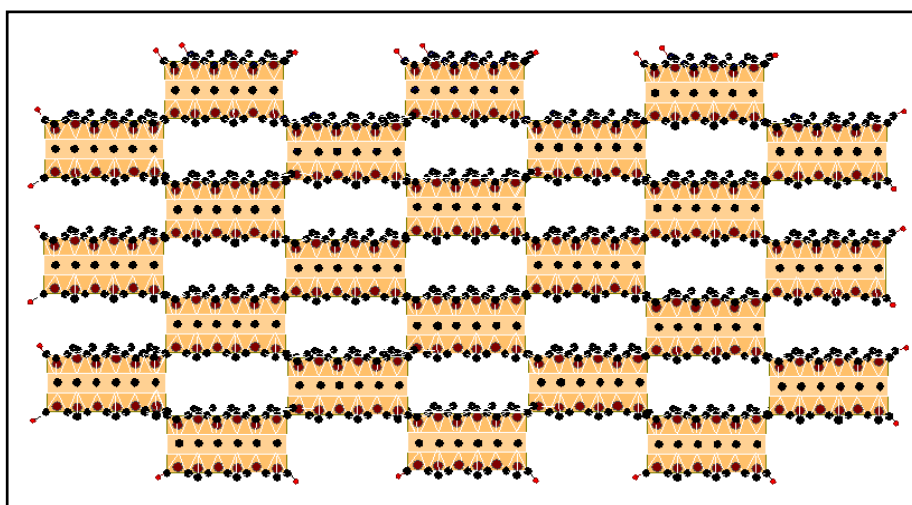


Figura 5.49. Esquema de la estructura condensada.

5.5. ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD DE LAS NANOPARTÍCULAS FRENTE A LA OXIDACIÓN

Las nanopartículas metálicas en general y las de Ni, Fe y Co en particular, debido a su elevada superficie específica son muy sensibles a la oxidación por lo que tienden a pasivarse rápidamente en contacto con una atmósfera oxidante. La ventaja de preparar las nanopartículas en una matriz de sepiolita radica en el hecho de que la sepiolita actúa como una barrera de difusión para el oxígeno impidiendo la oxidación de las nanopartículas. La mayoría de las nanopartículas se encuentran completamente embebidas en la matriz de sílice formada por la descomposición térmica de la sepiolita.

Para confirmar la estabilidad de las nanopartículas frente a la oxidación se han desarrollado una serie de ensayos. En primer lugar, se calentó en aire la muestra previamente reducida a 550 °C de sepiolita con un 15 % en peso de hierro. Esta muestra fue preparada a $\text{pH}_i = 0$ (1h) y $\text{pH}_f = 8$, y calcinada a 240 °C durante 2 horas (Fig. 5.50).

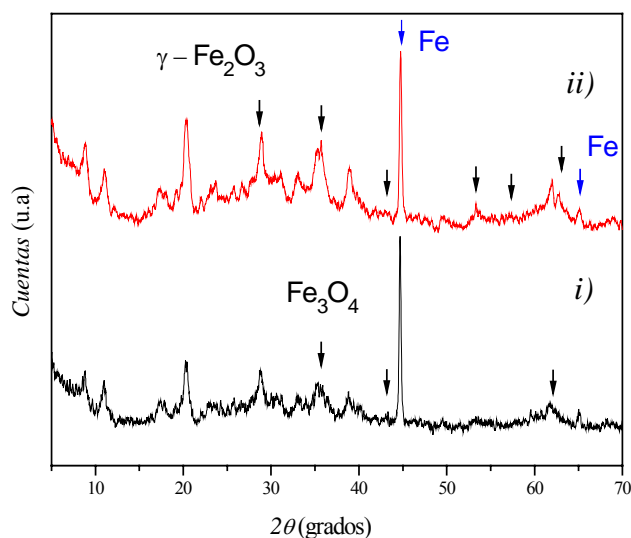


Figura 5.50. Difracción de rayos X de la muestra reducida a 550 °C de sepiolita con hierro (i) y oxidada a 240 °C 2 horas (ii).

De acuerdo al patrón de difracción de rayos X, el único cambio que se observa en la muestra calcinada es la oxidación de una pequeña cantidad de magnetita (Fe_3O_4 n° de ficha ICDD: 880315), que originalmente se encontraba presente sobre la superficie, a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ n° de ficha ICDD: 391346).

Las nanopartículas Ni presentan un comportamiento similar. En este caso, la muestra reducida a 550 °C de sepiolita con Ni preparada a $\text{pH}_i = 0$ (1h) y $\text{pH}_f = 6$, se almacenaron en aire por un periodo de un año. Después de este tiempo, los picos de difracción de rayos X del Ni metálico correspondientes al plano (111) tan sólo habían reducido su intensidad en un 20 %, aumentando su semianchura tal y como se puede ver en la figura 5.51.

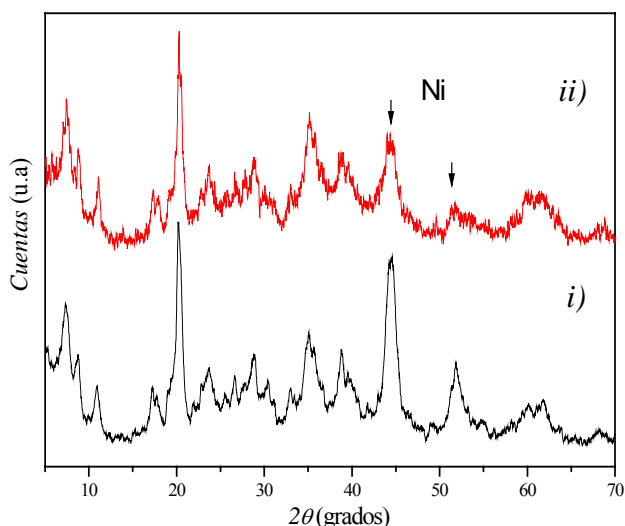


Figura 5.51. Difracción de rayos X de la muestra reducida a 550 °C de sepiolita con níquel (i) almacenada un año en aire (ii).

Este fenómeno es similar al que ocurre en el caso de la muestra de sepiolita con hierro. Sólo las nanopartículas depositadas en la superficie, las cuales corresponden normalmente a las de mayor tamaño, se oxidan ya que la capa de NiO es porosa y no previene eficazmente al núcleo metálico de su oxidación³⁵, mientras que las nanopartículas embebidas en el interior de la sepiolita con un tamaño de partícula menor y por lo tanto más reactivas, permanecen inalteradas. Además, cabe destacar que no se detectan los picos correspondientes al NiO probablemente debido a que esté pobremente cristalizado.

El hecho de que las nanopartículas se encuentren en el interior de los canales de la sepiolita supone una gran ventaja con respecto a otros silicatos debido a que se consigue evitar los problemas de salud derivados del uso de las nanopartículas al estar ocluidas en el interior de la matriz, además de actuar como barrera contra la difusión del oxígeno, impidiendo su oxidación y contaminación medioambiental.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ L.I. Vico, *Chem. Geo.* **2003**, 198, 213.
- ² L. González, L.M. Ibarra, A. Rodríguez, J.S. Moya, F.J. Valle, *Clay Minerals* **1984**, 19, 93.
- ³ JL Ahlrichs, C. Serna, and JM Serratos, *Clays and Clay Minerals* **1975**, 23, 119-124.
- ⁴ M.A. Vicente-Rodríguez, M. Suarez, M.A. Bañares-Muñoz, J.D. Lopez-Gonzalez, *Spectrochimica Acta part A* **1996**, 52, 1685-1694.
- ⁵ L.G. Hernández, L.I. Rueda, A.R. Díaz, C.C. Antón, *J. Colloid and Interface Science* **1985**, 109, 1, 150-160.
- ⁶ A. Corma, J.P. Pariente, V. Fornes, A. Mifsud, *Clay Minerals* **1959**, 19, 673-676.
- ⁷ S. Akyuz, T. Akyuz, *J. Molecular Structure* **2004**, 705, 147-151.
- ⁸ J. Etchepare, M. Merian, P. Kaplan, *J. Chem. Phys.*, **1978**, 68, 1531.
- ⁹ R. L. Frost, Z. Ding. *Thermochimica Acta.* **2003**, 397, 119.
- ¹⁰ H. Nagata, S. Shimoda, T. Sudo, *Clays and Clay Minerals* **1974**, 22, 285.
- ¹¹ M. Rautureau, A. Mifsud, *Clays Minerals* **1977**, 12, 309.
- ¹² A. Preisinger, *Clays and Clay Minerals* **1959**, Proc. 6th Conf., 61.
- ¹³ A. Corma, J. Pérez-Pariente, J. Soria, *Clay Minerals* **1985**, 20, 467.
- ¹⁴ D.G. Román, M.D.R. Cruz, R.P. Tormo, J.R.R. Barrado, C. Criado, L.M. Real, *Solid State Ionics* **1993**, 61, 163-172.
- ¹⁵ F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez (**2000**) In: Paraninfo (ed) *Química Analítica Cualitativa*, Spain, 665.
- ¹⁶ M.F. Brigatti, C. Lugli, L. Poppi, *Applied Clay Science* **2000**, 16, 45-57.

- ¹⁷ U. Schwertmann, R.M. Cornell: *Iron Oxides in the Laboratory, Preparation, and Characterization*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1991**. R.M. Cornell, U. Schwertmann: *The Iron Oxides*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim **1996**.
- ¹⁸ J.L. W. Jolly, C. T. Collins: "Natural Iron Oxide Pigments," Iron Oxide Pigments, part 2, Information Circular-Bureau of Mines 8813, Washington **1980**.
- ¹⁹ U. Kreigbig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer: Berlin, **1995**.
- ²⁰ a) M.A. Aramendia, V. Borau, J.I. Corredor, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, F.J. Urbano, *J. Colloid and Interface Science* **2000**, 227, 469; b) A. Corma, A. Mifsud, J. Pérez Pariente. "Procedimiento de preparación de un catalizador metálico soportado, selectivo para procesos de hidrogenación-deshidrogenación", *patent number ES-524261* (**1983**).
- ²¹ O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catalysis* **1991**, 130, 21-28.
- ²² B. Mile, D. Stirling, M.A. Zammitt, A. Lovell, M. Webb, *J. Catalysis* **1988**, 114, 217-229.
- ²³ C.J. Serna, G.E. Vanscoyoc. In: Mortland, M.M., Farmer, V.C. (Eds), *Proc. Of the Int. Clay Conf.* (**1978**) Elsevier, Amsterdam, 197-206.
- ²⁴ J.M. Serratos, In: Mortland, M.M., Farmer, V.C. (Eds), *Proc. Of the Int. Clay Conf.* (**1978**) Elsevier, Amsterdam, 99-109.
- ²⁵ M. Faraldos, C. Goberna, *Técnicas de Análisis y Caracterización de materiales* Ed Biblioteca de Ciencias 3, **2002**.
- ²⁶ B. Hernnäs, M. Karolewski, H. Tillborg, A. Nilsson and N. Mårtensson, *Surface Science*, **1994**, 302, 64.
- ²⁷ M. Arfelli, G. M. Ingo, G. Mattogno, A.M. Beccaria, *Surface and Interface Analysis* **1990**, 16, 299.
- ²⁸ M.A. Van Veenendaal, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. Letters* **1993**, 70, 2459.
- ²⁹ M. Sambì, R. Sensolo, G.A. Rizzi, M. Petukhov, G. Granozzi, *Surface Science* **2003**, 537, 36.
- ³⁰ N. Kitakatsu, V. Maurice, C. Hinnen, P. Marcus, *Surface Science* **1998**, 407, 36.

- ³¹ L.C. Davis, *Journal of Applied Physics*, **1986**, 59, Issue 6, pp. R25-R64.
- ³² J.F. Watts. *An introduction to Surface Analysis by XPS and AES* Ed. John Wiley & Sons **2003**.
- ³³ X. Phung, J. Groza, E. A. Stach, L. N. Williams, S. B. Ritchey, *Materials Science and Engineering: A* **2003**, 359, 261.
- ³⁴ NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, <http://srdata.nist.gov/xps>.
- ³⁵ J. Park, E. Kang, S. U. Son, H. M. Park, M. K. Lee, J. Kim, K. W. Kim, H.J. Noh, J. H. Park, Ch. J. Bae, J. G. Park and T. Hyeon; *Adv. Mater.* **2005**, 17, 429-434.
- ³⁶ M.A. Aramendía, V. Borau, C. Jiménez, J.M. Marinas, J.R. Ruiz, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **1997**, 8, 251-256.
- ³⁷ J.A. Anderson, S.E. Falconer, M. Galán-Fereres, *Spectrochimica Acta Part A*, **1997**, 53, 2627-2639.
- ³⁸ P.F. Barron, R.L. Frost, *American Mineralogist*, **1985**, 70, 758-766.
- ³⁹ C. Pecharromán, I. Sobrados, J.E. Iglesias, T. González-Carreño, J. Sanz, *J. Phys. Chem. B*, **1999**, 103, 6160-6170.
- ⁴⁰ E. Murad, J. Johnston en “Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry”, Gary J. Long, ed. Plenum Press, New York, **1984**, vol. 2, pp. 507-582.
- ⁴¹ E. Murad, U. Schwertmann, *Amer. Miner.* **1980**, 65, 1044-1049.
- ⁴² E. Murad, U. Schwertmann, *Miner. Magazine* **1984**, 48, 507-511.
- ⁴³ C. de Julián, G.A. Pérez-Alcázar, F. Cebollada, M.I. Montero, J.M. González and J.F. Marco, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 203, 175-177.
- ⁴⁴ O. Clause, L. Bonneviot, M. Che, H. Dexpert, *J. Catalysis* **1991**, 130, 21-28.
- ⁴⁵ F.J. Berry, S. Skinner, M.F. Thomas, *J. Phys.: Condens. Matter*, **1998**, 10, 215-220.
- ⁴⁶ V. Carles, C. Laurent, M. Brieu, A. Rousset, *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 1003-1009.

- ⁴⁷ G. Concas, F. Congui, G. Nenas, G. Piccaluga, G. Spano, *J. Non-Crystalline Solids*, **2003**, 330, 234-241.
- ⁴⁸ V.K. Lamer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc* **1950**, 72, 11, 4847-4854.
- ⁴⁹ M. Alkan, Ö. Demirbaş, M. Doğan, *J. Colloid and Interface Science* **2005**, 281, 240-248.
- ⁵⁰ E. Sabah, M. Turan, M.S. Celik, *Water Research* **2002**, 36, 3957.
- ⁵¹ A. Jiménez-López, J.D. López-González, A. Ramírez-Sáez, F. Rodríguez-Reinoso, C. Valenzuela-Calahorra, L. Zurita-Herrera, *Clay Mineral.* **1978**, 13, 375.
- ⁵² F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez, Química Analítica Cualitativa. Ed. Paraninfo, Spain (**2000**).
- ⁵³ B. Ersoy, M.S. Celik, *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, 55, 305-312.
- ⁵⁴ M. Doğan, M. Alkan, Ü. Cakir, *J. Colloid and Interface Science* **1997**, 192, 114-118.
- ⁵⁵ A.A. Goktas, Z. Misirli, T. Baykara, *Ceramics International* **1997**, 23, 305-311.
- ⁵⁶ J.A. Hedvall, *Solid State Chemistry*, Elsevier, Amsterdam **1966**.
- ⁵⁷ N. Bektaş, B.A. Ağim, S. Kara, *J. Hazardous Materials B* **2004**, 112, 115-122.
- ⁵⁸ M. Kara, H. Yuzer, E. Sabah, M.S. Celik, *Water Research* **2003**, 37, 224-232.
- ⁵⁹ R.L. Frost, E. Mendelovici, *J. Colloid and Interface Science* **2006**, 294, 47-52.

CAPÍTULO VI

PROPIEDADES FUNCIONALES Y APLICACIONES

6.1. PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS MATERIALES SINTETIZADOS

La respuesta óptica de un material se puede describir con las ecuaciones de Maxwell y las correspondientes condiciones de contorno. Aplicadas sobre un material macroscópico, determinan los procesos de propagación de luz conocidos por transmisión, absorción, reflexión y refracción, que son la base de la percepción visual. Sin embargo, cuando el tamaño de las partículas es comparable o menor a la longitud de onda de la radiación incidente se presentan más claramente otros fenómenos de interacción radiación-materia tales como interferencia, difracción y, sobre todo, “scattering” (Fig. 6.1.1).

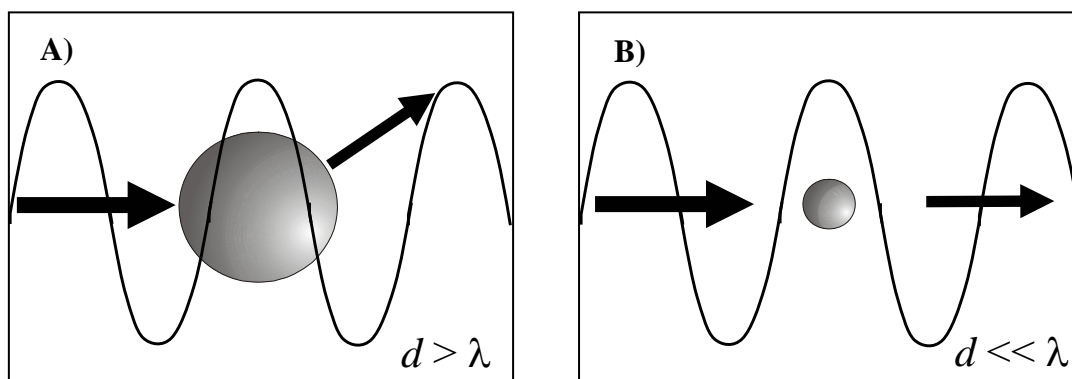


Figura 6.1.1. “Scattering” de luz producido por nanopartículas con un tamaño mayor que la longitud de onda de la luz (A). Aproximación cuasiestática, la luz se dispersa sin ser reflejada cuando el tamaño de las nanopartículas es menor que la longitud de onda de la luz (B).

En el caso concreto de una esfera aislada, es posible describir completa y exactamente este proceso mediante la ecuación de Mie¹ (1908). Dada la complejidad de estas expresiones, ha sido necesario el empleo de ordenadores con una elevada velocidad y capacidad de memoria para evaluar la ecuación de Mie para esferas de tamaño y composición arbitrarios. Sin embargo, este problema se simplifica considerablemente cuando se consideran partículas mucho más pequeñas que la longitud de onda. Bajo esta condición, conocida como aproximación cuasiestática, las ecuaciones de Maxwell se simplifican notablemente siendo necesaria solamente la primera de ellas, o ecuación de Laplace (6.1), para describir completamente el problema.

$$\nabla \cdot (\varepsilon(\vec{r}) \nabla \Phi(\vec{r})) = 0 \quad (6.1)$$

Donde $\varepsilon(\mathbf{r})$ y $\Phi(\mathbf{r})$ son la constante dieléctrica y el potencial del campo, respectivamente, en función de la posición. En el caso particular de un elipsoide en una matriz homogénea, la ecuación de Laplace tiene la propiedad única de producir un campo homogéneo y constante dentro de la partícula dado por la ecuación (6.2).

$$E_{int} = \frac{\varepsilon_m}{(1 - L_p)\varepsilon_m + L_p\varepsilon_p} E_{ext} \quad (6.2)$$

Donde L_p es el factor de forma o de despolarización, que para el caso de esferas es igual a $1/3$, ε_m y ε_p son las constantes dieléctricas de la matriz y las inclusiones, respectivamente, y E_{ext} es el campo externo. En general, el campo interno es menor que el aplicado dado que, generalmente, tanto ε_m como ε_p son positivas, lo que se conoce como campo despolarizador. Sin embargo, existen una serie de materiales con una constante dieléctrica que puede ser negativa en un amplio rango de frecuencias, estos son los metales (*Fig. 6.1.2*).

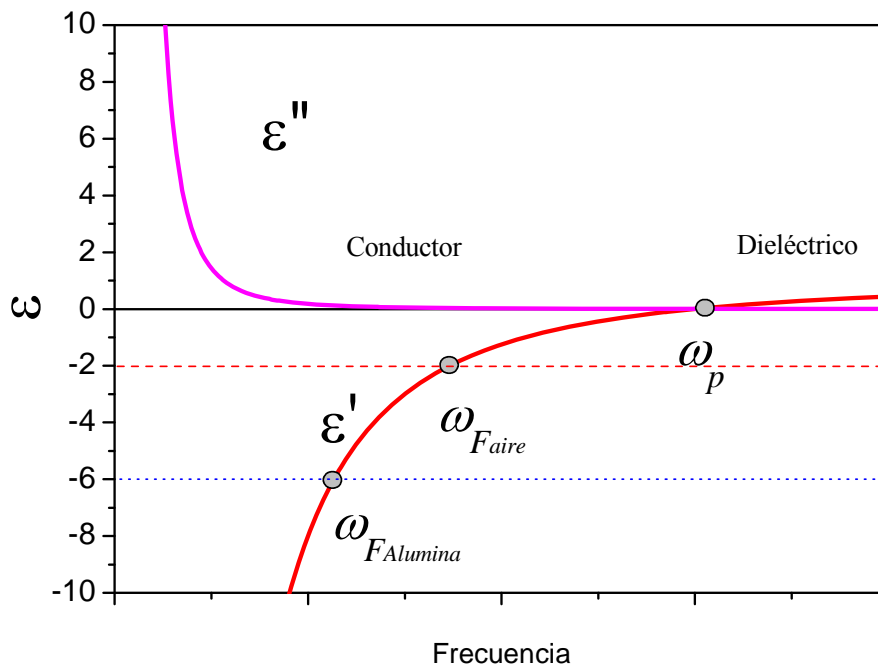


Figura 6.1.2. A frecuencias superiores a la frecuencia del plasmón (ω_p), los electrones del metal no siguen al campo y el material se comporta como un aislante (Transparencia UV).

En general, la constante dieléctrica de un metal se puede describir por el modelo de Drude corregido por Kreibig para partículas pequeñas^{2,3} (ecuación (6.3)).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega(\gamma_0 + v_F/r)} \quad (6.3)$$

Donde $\omega = 2\pi c/\lambda$, ε_∞ es la constante dieléctrica, ω_p es la frecuencia de plasma, $\gamma_0 = 1/\tau_s$ es el recíproco del tiempo de colisión y $v_F = 1.4 \cdot 10^6 \text{ m s}^{-1}$ es la velocidad de Fermi⁴. Esta expresión corrige la constante dieléctrica cuando el recorrido libre medio de los electrones es mayor que el tamaño de las nanopartículas. La ecuación (6.3) se puede interpretar de una manera muy sencilla. Si $\omega > \omega_p/\varepsilon_\infty$ entonces la constante dieléctrica es mayor que cero y el comportamiento es similar al de un dieléctrico. Esta frecuencia suele estar por debajo del borde de absorción de rayos X. Sin embargo, a frecuencias inferiores, el material posee una parte real de la constante dieléctrica negativa. Esto significa que ante una polarización, las cargas positivas se dirigen hacia el sentido positivo del campo, es decir, al revés que una carga libre. Este comportamiento no viola ninguna ley física puesto que está asociado a una parte imaginaria de ε positiva, y generalmente grande (fuerte absorción). De este modo, si la partícula metálica es grande, el campo no penetra en su interior. Sin embargo, cuando esta es pequeña, se producen fenómenos singulares que analizaremos a continuación.

En el caso de un metal, el campo interno tiende a infinito cuando el denominador de la ecuación (6.2) se anula. Esto sucede cuando la constante dieléctrica del metal satisface la siguiente ecuación (6.4):

$$\varepsilon_p = \frac{(L_p - 1)\varepsilon_m}{L_p} \quad (6.4)$$

Este fenómeno se conoce como resonancia del plasmón de superficie⁵⁻⁸ y da lugar a la presencia de color en las muestras que contienen nanopartículas metálicas de Ag, Au y Cu. Si se tiene en cuenta la ecuación (6.4), y la parte real de la ecuación (6.3), resulta que la longitud de onda donde se verifica la resonancia superficial de plasmón depende del factor de forma de las partículas y de la constante dieléctrica que las rodea (ecuación (6.5)).

$$\lambda_{RPS} = \lambda_p \sqrt{\varepsilon_\infty - \left(1 - \frac{1}{L_p}\right)\varepsilon_m} \quad (6.5)$$

Este aumento del campo también permite detectar la componente no lineal del índice de refracción óptico de las partículas, de modo que la obtención de nanopartículas metálicas de Au, Ag o Cu, dispersas en sustratos dieléctricos transparentes, ofrecen la posibilidad de fabricar materiales y dispositivos con propiedades únicas, apropiadas en aplicaciones de óptica no lineal, microelectrónica^{9,10}, almacenamiento de datos ópticos, amplificación de la señal Raman (SERS resonante^{11,12}).

6.1.1. INFLUENCIA DEL TAMAÑO DE PARTÍCULA SOBRE LAS PROPIEDADES ÓPTICAS DE LOS MATERIALES

En los sistemas analizados, las nanopartículas se encuentran localizadas en las interfases nanopartícula/aire o embebidas en el interior de la matriz oxídica, siendo éste más o menos poroso. De este modo, se tiene que modelizar un sistema trifásico nanopartículas/matriz oxídica/aire que, en general, es bastante complejo. Sin embargo, para el caso de nanopartículas metálicas, la presencia de una resonancia del plasmón de superficie en medidas de absorción, hace que sea relativamente sencillo determinar la constante dieléctrica del entorno de la nanopartícula conociendo su forma. De este modo, el sistema trifásico se puede analizar como dos bifásicos, uno compuesto por las nanopartículas y su entorno, y otro compuesto por el entorno, estando éste constituido por la matriz oxídica y el aire.

El modelo teórico introducido está basado en la ecuación de Bruggeman¹³ (ecuación (6.6)) debido a su sencillez y robustez. En el caso del entorno matriz /aire, su constante dieléctrica viene dada por la constante dieléctrica efectiva (ϵ_{ef}).

$$(1-\phi)\frac{\epsilon_{ef}-\epsilon_m}{2\epsilon_{ef}+\epsilon_m}+\phi\frac{\epsilon_{ef}-\epsilon_{aire}}{2\epsilon_{ef}+\epsilon_{aire}}=0 \quad (6.6)$$

Donde ϵ_m y ϵ_{aire} son las constantes dieléctricas de la matriz y del aire respectivamente, ϵ_{ef} es la constante dieléctrica efectiva que rodea a las nanopartículas metálicas y ϕ la concentración local alrededor de la superficie de la matriz (*Fig. 6.1.3*).

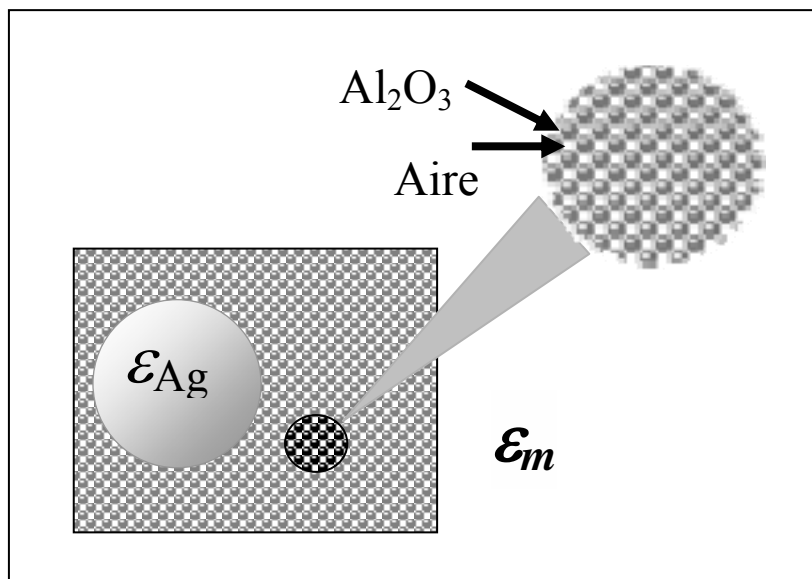


Figura 6.1.3. Esquema del modelo de absorción de las partículas de plata en una matriz compuesta por alúmina y aire.

En el caso del sistema constituido por nanopartículas metálicas y su entorno, la constante dieléctrica efectiva viene dada por la ecuación (6.7), la cual está relacionada con los datos experimentales.

$$(1-\phi) \frac{\langle \hat{\epsilon} \rangle - \epsilon_{ef}}{2\langle \hat{\epsilon} \rangle + \epsilon_{ef}} + \phi \frac{\langle \hat{\epsilon} \rangle - \hat{\epsilon}_{np}}{2\langle \hat{\epsilon} \rangle + \hat{\epsilon}_{np}} = 0 \quad (6.7)$$

Donde $\hat{\epsilon}_{np}$ es la constante dieléctrica compleja del metal y $\langle \hat{\epsilon} \rangle$ es la constante dieléctrica que está relacionada con la absorción experimental.

La ventaja del modelo empleado es que la constante dieléctrica promedio calculada por esta teoría, no sólo es sensible a la forma y concentración de las inclusiones, sino que también lo es a su disposición dentro de la matriz, así como a la porosidad de ésta.

6.1.2. MEDIDAS DE REFLECTANCIA

6.1.2.1. Nanopartículas de plata soportadas en alúmina

El espectro óptico de las muestras de plata depositadas sobre las fases alfa, eta y delta de la alúmina fue medido mediante reflectancia difusa desde 300 a 750 nm. Las medidas fueron realizadas sobre una pastilla prensada de KBr a $5 \cdot 10^{-4}$ MPa y pintada

con una suspensión de las muestras en acetona, en un espectrofotómetro Cary 500 con una célula de reflectancia difusa. Se ha empleado KBr debido a que es prácticamente transparente en la zona comprendida entre los 1000 cm^{-1} y los 250 cm^{-1} .

Como es bien sabido, las nanopartículas de plata muestran su plasmón de superficie alrededor de 400 nm . Sin embargo, la posición y la forma de la banda depende del entorno, la concentración, la forma y el tamaño de las nanopartículas de plata por lo que se obtuvo el espectro de reflectancia difusa de las muestras (*Fig. 6.1.4*) para estudiar la variación de las bandas en posición y forma, con los tamaños de partícula obtenidos mediante micrografías electrónicas de transmisión (capítulo 3).

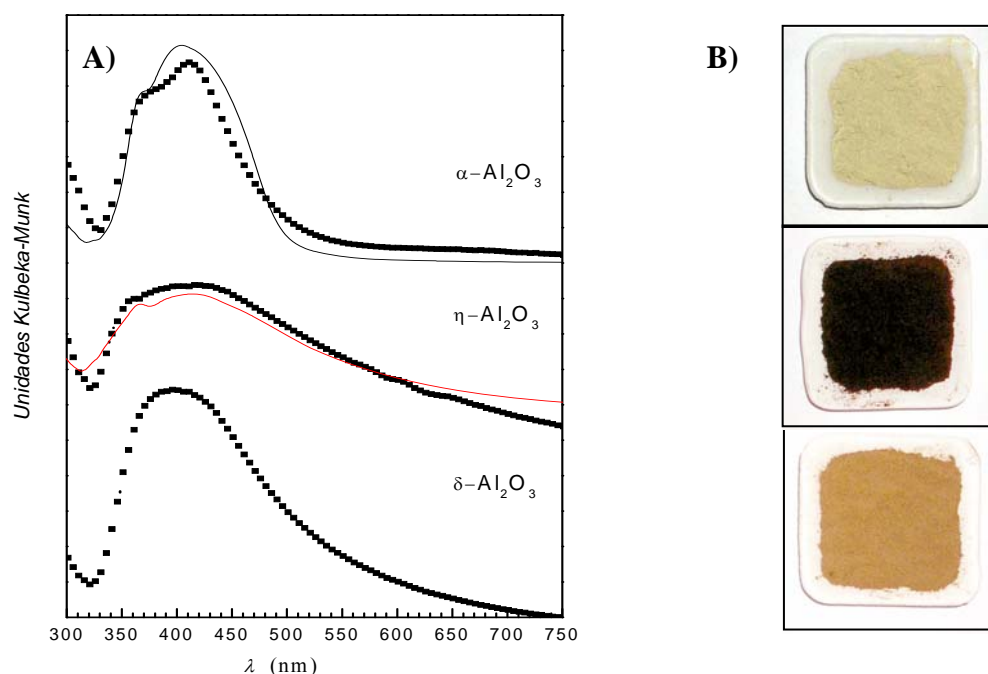


Figura 6.1.4. (A) Espectro de absorción obtenido experimentalmente (puntos) y mediante ajuste (línea continua), para las medidas de reflectancia difusa de la plata dispersada en las distintas fases de la alúmina. (B) Fotografía de los polvos reducidos de las nanopartículas de plata depositadas en alúmina.

La muestra de nanopartículas de Ag depositadas sobre $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta una tonalidad verdosa correspondiente al efecto del plasmón de la Ag a 410 nm (*Fig. 6.1.4*). El color marrón oscuro de la muestra de Ag/ $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es una consecuencia del gran máximo de absorción observado en la figura 6.1.4, mientras que la muestra de Ag/ $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ despliega un color marrón verdoso, de acuerdo con el máximo de absorción del plasmón (400 nm). El espectro de reflectancia difusa de las muestras

Ag/Al₂O₃ (llamado *R*) fue recogido para conseguir información acerca del máximo de absorción del plasmón de superficie y de este modo poder conocer el tamaño, el grado de homogenización y entorno local de las nanopartículas. Por cuestiones de conveniencia, el espectro de reflectancia fue transformado de acuerdo a la relación de Kulbeka-Munk¹⁴ para la absorbancia ($A=2R/(1-R)$). Las tres muestras presentan un fuerte máximo de absorción correspondiente al plasmón de superficie de la plata.

Se ha desestimado la posibilidad de tener una gran cantidad de nanopartículas de plata que no fueran esféricas debido a que la curva del plasmón presenta un único máximo y porque no se detectó la presencia de partículas oblatas o prolatas en el estudio realizado mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (capítulo 3), las cuales presentan dos resonancias del plasmón de superficie¹⁵.

El ajuste simultáneo de las ecuaciones (6.4) y (6.6) para el espectro experimental, permite conocer la concentración efectiva de las partículas de plata y la porosidad de la matriz, ya que la posición del máximo de absorción del plasmón de superficie de las esferas metálicas embebidas depende de la constante dieléctrica del entorno, ϵ_{ef} . Por tanto, esta constante dieléctrica efectiva de la matriz está relacionada con el entorno local de las nanopartículas. Así, la constante dieléctrica de la matriz sería la de la alúmina a la frecuencia óptica¹⁶ ($\epsilon_m \sim 3.3$), sólo en el caso de nanopartículas de plata embebidas en una matriz de alúmina densa ($\phi = 1$). Sin embargo, esto no es lo que sucede en las muestras estudiadas, donde la muestra de η -Al₂O₃ presenta un cierto grado de porosidad. Además, para las muestras densas (α - y δ -), las nanopartículas de plata precipitan sobre su superficie, por lo que la mitad de la superficie de la plata tiene una interfase alúmina/plata mientras que el resto de la nanopartícula esta limitada por una interfase aire/plata. Esta situación corresponde a un valor de $\phi = 0.5$. Para reproducir el espectro experimental, la constante óptica de la alúmina¹⁶ y de la plata^{17,18} fueron obtenidas de la literatura.

El espectro experimental de la muestra con la matriz de α -Al₂O₃ se reproduce satisfactoriamente con una constante dieléctrica $\epsilon_m = 1.85$, la cual corresponde aproximadamente a una mezcla del 50% en volumen de aire y alúmina de acuerdo a la ecuación (6.6). El factor de llenado de la plata obtenido por ajuste fue $f = 0.025$. Estos parámetros sugieren que todas las nanopartículas de plata precipitan sólo sobre la

superficie de los granos de corindón ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), puesto que cada partícula tiene el mismo entorno: aire a lo largo de la región exterior y alúmina en la interior. El factor de llenado ajustado es 2.5 veces mayor que el valor nominal. Sin embargo, un efecto similar ha sido previamente encontrado en mezclas con grandes diferencias en el tamaño de las partículas. Si las partículas pequeñas, las cuales tienen un radio medio r , aparecen sobre la superficie de partículas grandes, con un radio R , el volumen disponible para ellas se reduce a una capa esférica de espesor r alrededor de una superficie esférica de radio¹⁹ R . Por tanto, se puede establecer que el factor de llenado local está incrementado en un factor de $R/(3r)$. Teniendo en cuenta que la relación de radios entre las partículas de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ y de Ag es $R/r = 10$, podría esperarse una concentración local de $f_{local} = f \cdot 10/3 = 0.03$, lo cual está bastante de acuerdo con el valor $f = 0.025$ obtenido mediante el ajuste de las medidas ópticas.

El máximo de absorción del plasmón de superficie de la $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el más ancho. Esto puede ser debido a dos motivos: al gran valor de la concentración local o a la modificación de la constante dieléctrica de la plata debido a su pequeño tamaño³. Para comprobar a qué se debía, se ajustó el espectro usando la constante dieléctrica de la plata masiva sin conseguir un resultado adecuado, por lo que se desechó la primera hipótesis. Para comprobar la influencia que tiene el tamaño de las nanopartículas en la constante dieléctrica de la plata, se empleó la constante dieléctrica deducida a partir de la ecuación (6.3) para reproducir el espectro experimental y se obtuvo que el mejor ajuste de éste tenía lugar para un tamaño de partícula de $2 \cdot r = 1.3$ nm, una concentración de plata de $f = 0.01$ y una constante dieléctrica de la matriz de $\epsilon_m = 2.3$, la cual corresponde a un medio compuesto de alúmina/aire con un 30% de porosidad. Estos parámetros se ajustan bastante bien a las micrografías electrónicas obtenidas (capítulo 3), donde se observan partículas de plata embebidas en una matriz porosa de $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, habría que resaltar el hecho de que, de acuerdo al tamaño de partícula obtenido mediante el ajuste del espectro óptico para las nanopartículas de plata depositadas en $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$, el grado de confinamiento electrónico de éstas debe ser muy elevado, por lo que el gran aumento de la susceptibilidad no lineal en esta muestra podría esperarse especialmente en la región del espectro entorno a la resonancia del plasmón de superficie.

El espectro de las nanopartículas de plata sobre la δ - Al_2O_3 no fue ajustado de acuerdo a la ecuación (6.4) debido a la gran distribución de tamaños observada mediante MET, la cual impide el uso de la aproximación a baja longitud de onda. Por otro lado, la ausencia del hombro a 370 nm, presente en las muestras de α - y η - Al_2O_3 puede explicarse mediante el “*scattering*” de Mie producido por alguna de las partículas de mayor tamaño que no se encuentra unida a la matriz de la δ - Al_2O_3 , enmascarando así el espectro.

6.1.2.2. Nanopartículas de oro, plata y cobre en sepiolita

Las nanopartículas de oro, plata y cobre embebidas en sepiolita presentan, como en el caso anterior, un máximo de absorción correspondiente a la resonancia del plasmón de superficie. Como ya se ha mencionado, el tamaño de las nanopartículas metálicas debe ser mucho más pequeño que la longitud de la onda incidente para evitar los efectos de retardo (aproximación cuasiestática). En el caso de la radiación óptica, las nanopartículas deben tener un tamaño menor de 10 nm y estar perfectamente monodispersas. Esta condición parece cumplirse en el caso de las nanopartículas de Au, Ag y Cu embebidas en sepiolita.

Para facilitar el manejo de estas muestras, se dispersaron las nanopartículas metálicas embebidas en sepiolita, en un polímero. A partir de los polvos obtenidos de sepiolita con un 15% en peso de Au, Ag y Cu, se prepararon unas muestras mezclando una concentración del 0.1% en peso del metal correspondiente con una resina epoxy (Epofix Resin EPOES). La absorción de la resonancia del plasmón de superficie se llevó a cabo en un espectrofotómetro UV-VIS Varian Cary 4000.

Como se ha visto en el caso del sistema Al_2O_3 -Ag, la posición de los picos de absorción vienen dados por el entorno local de las nanopartículas metálicas²⁰. En este caso, las nanopartículas de oro, plata y cobre presentan un máximo de absorción entorno a 530, 432 y 650 nm, respectivamente como se puede ver en la figura 6.1.5.

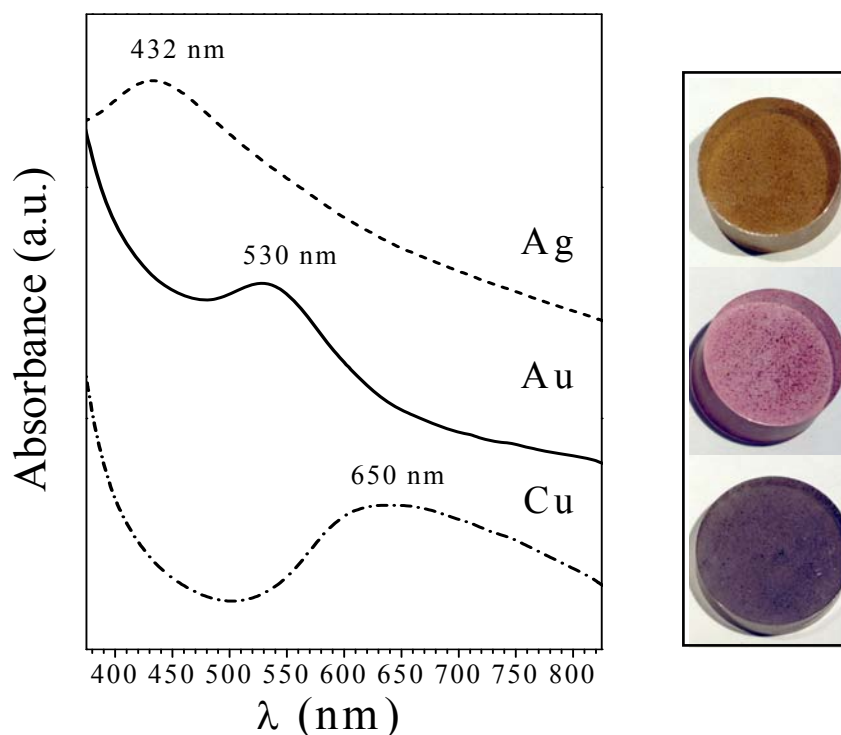


Figura 6.1.5. Espectro de reflectancia difusa de las nanopartículas de plata, oro y cobre en sepiolita

Las nanopartículas esféricas de estos metales satisfacen el modelo de Drude (ecuación (6.3)) por lo que, a partir de la ecuación (6.6) e introduciendo las constantes ópticas del Au, Ag y Cu en la ecuación, es posible estimar la constante dieléctrica efectiva de la matriz de sepiolita-resina y determinar el grado de porosidad presente en las muestras.

El valor obtenido en el ajuste del espectro para la constante dieléctrica de la matriz (sepiolita-resina) ($\epsilon_m=2.20$) en el caso del oro, es muy próximo al valor de la permitividad del cristal de sepiolita y sílice ($\epsilon_m=2.25-2.5$). Por otro lado, en el caso de la plata, el valor obtenido de la constante dieléctrica de la matriz es de $\epsilon_m=2.5$. Por lo tanto, se puede deducir que las nanopartículas están embebidas en una matriz donde la relación aire /metal es muy baja. La relación aire/metal en la matriz de sílice obtenida en el ajuste no supera el 7% en el caso del oro y es prácticamente 0% en el caso de la plata. Debido a este porcentaje tan bajo de aire entorno a las nanopartículas metálicas, éstas deben estar en su mayoría ocluidas en la matriz de sílice y, por tanto, la difusión de

oxígeno debe estar impedida, contrariamente al caso de la mayoría de los substratos porosos (alúminas, arcillas, polímeros porosos, etc).

Por último, tal y como se ha comentado antes, la posición del plasmón depende de varios factores como la constante dieléctrica del medio, la concentración de las nanopartículas, así como su dispersión en la matriz y su forma. En este último caso, la matriz que rodea a las nanopartículas es una mezcla de sepiolita-resina, cuya constante dieléctrica efectiva es distinta a la del caso de la sepiolita-aire; de ahí que se observe un desplazamiento del máximo de absorción desde los 377 nm hasta los 432 nm para el caso de la plata, y desde los 676 nm hasta los 650 nm, para el caso del cobre. También hay que tener en cuenta posibles efectos de agregación de las fibras de sepiolita con las nanopartículas metálicas en el polímero. Debido a los procesos de agregación, el máximo tiende a desplazarse a mayores longitudes de onda y a ensancharse. Por otro lado, las nanopartículas metálicas podrían tener una forma alargada debido al hecho de que están embebidas en el interior de los canales de la sepiolita.

En resumen podemos afirmar que estos materiales nanoestructurados de Au, Ag y Cu, presentan actividad óptica lo que los hacen potencialmente atractivos para ser utilizados en aplicaciones de óptica no lineal, microelectrónica, almacenamiento de datos ópticos, amplificación de la señal Raman (SERS).

6.2. PROPIEDADES MAGNÉTICAS DE LOS COMPUESTOS SEPIOLITA-METAL

La obtención de nanopartículas tiene un gran interés desde el punto de vista de los materiales magnéticos nanoestructurados, debido a las propiedades físicas que presentan tales materiales como el superparamagnetismo, la magnetorresistencia gigante o las grandes coercitividades, que se originan como consecuencia de los efectos superficiales, la distribución del tamaño de partícula y la interacción entre las partículas²¹. Por lo tanto, el control del método de preparación de nanopartículas metálicas²¹ del tipo de Fe, Co y Ni y sus aleaciones, para obtener una distribución de tamaños deseada de modo que se evite su aglomeración, es de gran importancia. Estos metales son los de mayor relevancia científica y tecnológica debido a su comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente (Anexo II). Las nanopartículas magnéticas presentan un gran potencial para aplicaciones en medios de grabación magnética de alta densidad, sensores magnéticos y magnetoópticos, y aplicaciones biotecnológicas²². Los efectos térmicos limitan el uso de las nanopartículas magnéticas en algunas aplicaciones como en grabación^{23,24}. Esto se debe a que, en el caso de nanopartículas lo suficientemente pequeñas, la energía térmica es capaz de producir la desmagnetización espontánea de las partículas, lo que supone la pérdida de los datos almacenados. Una forma de evitar estas fluctuaciones térmicas consiste en preparar nanopartículas metálicas con una alta anisotropía magnética, como consecuencia de su forma elongada, o debido a las interacciones entre el núcleo y el recubrimiento de las nanopartículas en materiales ferro-antiferromagnéticos. La interacción de intercambio en la interfase entre un material ferromagnético y uno antiferromagnético en sistemas nanoestructurados podría proporcionar una fuente extra de anisotropía magnética, dando lugar a la estabilización térmica de las nanopartículas ferromagnéticas²⁵.

Por el contrario, en el caso de las aplicaciones biomédicas, se buscan nanopartículas que tengan un elevado momento magnético, alta susceptibilidad magnética y un comportamiento superparamagnético, imprescindible para evitar su aglomeración en ausencia de campo²⁶.

El control del método de obtención de nanopartículas magnéticas resulta fundamental para lograr unas buenas propiedades magnéticas debido a que el

comportamiento magnético de las partículas depende de su tamaño y forma, de la química superficial y de la distribución del tamaño de partícula, así como de los defectos estructurales o las impurezas en las partículas. El empleo de una matriz inorgánica que no sea magnética puede proporcionar una vía efectiva para controlar la distribución del tamaño de partícula y su dispersión²¹.

Existen diversos métodos de preparación de nanopartículas metálicas embebidas en una matriz como es la evaporación, activación mecánica o sol-gel²². Sin embargo, los principales problemas de estos métodos, además del control del tamaño de las partículas, es la oxidación de su superficie y el limitado volumen de producción. Si las partículas no se encuentran protegidas de la oxidación, éstas se pasivan recubriéndose de una capa de óxido donde el núcleo de las nanopartículas tiene un carácter ferromagnético (FM) por debajo de la temperatura de Curie, mientras que el recubrimiento puede tener un carácter ferromagnético o antiferromagnético (AFM) por debajo de la temperatura de Néel. El tamaño, la forma y el tipo de interacción entre este tipo de estructuras corteza-núcleo, influye en las propiedades magnéticas debido a las interacciones de intercambio entre las fases FM y AFM. Este acoplamiento permite obtener distintas respuestas magnéticas variando la superficie de las partículas.

Una de las más prometedoras aplicaciones de estas nanopartículas magnéticas se encuentra en el campo de la biomedicina²⁷⁻²⁹. Esto se debe a que estas nanopartículas tienen un tamaño comparable al de los virus (20-500 nm), las proteínas (5-50 nm) o los genes (2 nm de espesor y 10-100 nm de longitud). Además, presentan elevados tiempos de sedimentación³⁰ y una superficie específica muy elevada que permite funcionalizarlas para aplicarlas en técnicas de separación o en la identificación de analitos. Por otro lado, debido al carácter magnético de las nanopartículas, éstas pueden ser manipuladas mediante un campo magnético externo. Cabe destacar el interés que tienen las dispersiones estables de nanopartículas magnéticas como agentes de contraste en imágenes de resonancia magnética (RMN)³¹⁻³⁴. Las aplicaciones biomédicas pueden clasificarse en aplicaciones *in vitro* e *in vivo* en función de que sean en el exterior o interior del cuerpo. Las aplicaciones *in vitro* son de diagnóstico (separación y selección, y magnetorelaxometría)³⁵⁻³⁷, mientras que las aplicaciones *in vivo* son de diagnóstico (imágenes de resonancia magnética) y terapéuticas (hipertermia y administración de fármacos)^{38,39}.

Las nanopartículas más comúnmente empleadas son las basadas en las distintas fases de los óxidos de hierro, sobre todo la magnetita (Fe_3O_4), que se trata de un óxido de hierro parcialmente reducido, y su forma oxidada, la maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), ambas estables al aire. Sin embargo, también serían susceptibles de aplicación las nanopartículas superparamagnéticas o ferromagnéticas de Fe, Co y Ni, y la aleación de FeCo, que tienen una anisotropía magnética superior a la de los óxidos de hierro²⁹ como se puede ver en la tabla 6.2.1.

Contenido	Ms (emu/g)	Diámetro (nm)		T _c (°C)
		Monodominio	Comportamiento Superparamagnético	
bcc-Fe	218	16.0	4 – 6	770
fcc-Co	161	15.8	4 – 6	1131
Fe ₅₀ Co ₅₀	240	23.6	9 – 11	986
Fe ₃ O ₄	90-92	28.0	10 – 12	575-585
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	78	35.0	10 – 12	600
fcc-Ni	55	20	10 – 12	358

Tabla 6.2.1. Propiedades magnéticas de una serie de compuestos: Magnetización de saturación (Ms) a 298 K, diámetro mínimo de monodominio y para el comportamiento superparamagnético, y temperatura de Curie.

Para que este tipo de partículas pueda reemplazar a los óxidos de hierro como portadores magnéticos en aplicaciones de separación *in vitro* o en aplicaciones terapéuticas *in vivo*, es necesario recubrirlas o embeberlas en una matriz para hacerlas biocompatibles, para evitar que se oxiden, y sobre todo, que tengan lugar interacciones dipolares entre las partículas.

Normalmente estas nanopartículas magnéticas se emplean en solución donde se encuentran sujetas a dos tipos de fuerzas atractivas, las de Van der Waals y las interacciones dipolares magnéticas. De modo que si las interacciones producidas por las fuerzas de Van der Waals son elevadas, se induce la formación de agregados esféricos. Mientras que si éstas son débiles, las interacciones dipolares son las que controlan la formación de estructuras tipo cadenas⁴⁰.

6.2.1. CARACTERIZACIÓN MAGNÉTICA

6.2.1.1 *Medidas de ciclos de histéresis*

6.2.1.1.1. *Nanopartículas metálicas de Ni*

Las nanopartículas magnéticas de Ni, Co, Fe, γ -Fe₂O₃, Fe₃O₄ y FeCo obtenidas en una matriz inorgánica y paramagnética como es la sepiolita, presentan un tamaño de partícula controlado por debajo de 20 nm en todos los casos y una estrecha distribución del tamaño de partícula, por lo que parece interesante caracterizar magnéticamente estas partículas para evaluar sus posibles aplicaciones.

En primer lugar se estudiaron las propiedades magnéticas de la muestra de sepiolita con nanopartículas de níquel metálico. El níquel presenta un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, es decir, todos los momentos magnéticos se encuentran alineados paralelamente dando lugar a una magnetización neta incluso en ausencia de un campo magnético. Por debajo de un tamaño crítico (20 nm, ver tabla 6.2.1), donde el tamaño de partícula es menor que el de la pared de los dominios, el Ni sufre una transición de un estado multidominio a monodominio. En este estado, la inversión de la imanación no ocurre por el desplazamiento de las paredes, sino mediante la rotación de los momentos magnéticos. Este material compuesto por monodominios presenta el máximo de coercitividad posible. Por debajo de este tamaño, el Ni (10 nm) se comporta como un material superparamagnético²³ donde la imanación de las partículas se invierte espontáneamente desde su dirección fácil y en ausencia de un campo magnético, debido a que la energía para invertir los momentos magnéticos, la cual es proporcional a la constante de anisotropía efectiva y al volumen de las nanopartículas, es menor que la energía de agitación térmica.

Las nanopartículas de níquel se obtuvieron mediante el mecanismo desarrollado en el capítulo 5. En primer lugar, se evaluaron las propiedades magnéticas de dichas nanopartículas obtenidas a partir de Ni(NO₃)₂·6H₂O, en función de la cantidad de cationes magnesio lixiviados de la estructura durante el tratamiento ácido, de los tamaños de partícula, así como de su distribución, y de la temperatura de tratamiento. También se estudió la influencia de la sal de níquel empleada como precursor.

Las condiciones de preparación de las muestras se resumen en la tabla 6.2.2.

Nombre de las muestras	Contenido de metal en peso (%)	Condiciones de lixiviación		T ^a de reducción(°C)
		pH ₀	pH _f	
SNi1N500	15	2	8	500
SNi2N500	15	1.5	8	500
SNi2N550	15	1.5	8	550
SNi3N550	15	0	8	550
SNi3N600	15	0	8	600
SNi1Cl550	15	0	8	550
SNi1Cl800	15	0	8	800

Tabla 6.2.2. Condiciones de preparación de la muestra de sepiolita con níquel.

Las nanopartículas de Ni obtenidas mediante el proceso que se ha denominado como lixiviación ácida débil, pH₀= 2 y 1.5, y reducidas a 500 °C, presentan un ciclo de histéresis a temperatura ambiente inducido por los monodominios de las partículas metálicas de Ni más grandes (> 10 nm). Sin embargo, existe una clara diferencia entre las dos muestras. Por un lado, la magnetización de saturación (M_s) disminuye con el tratamiento ácido y los valores del ciclo de histéresis se desplazan a lo largo del eje del campo aplicado (Fig. 6.2.1).

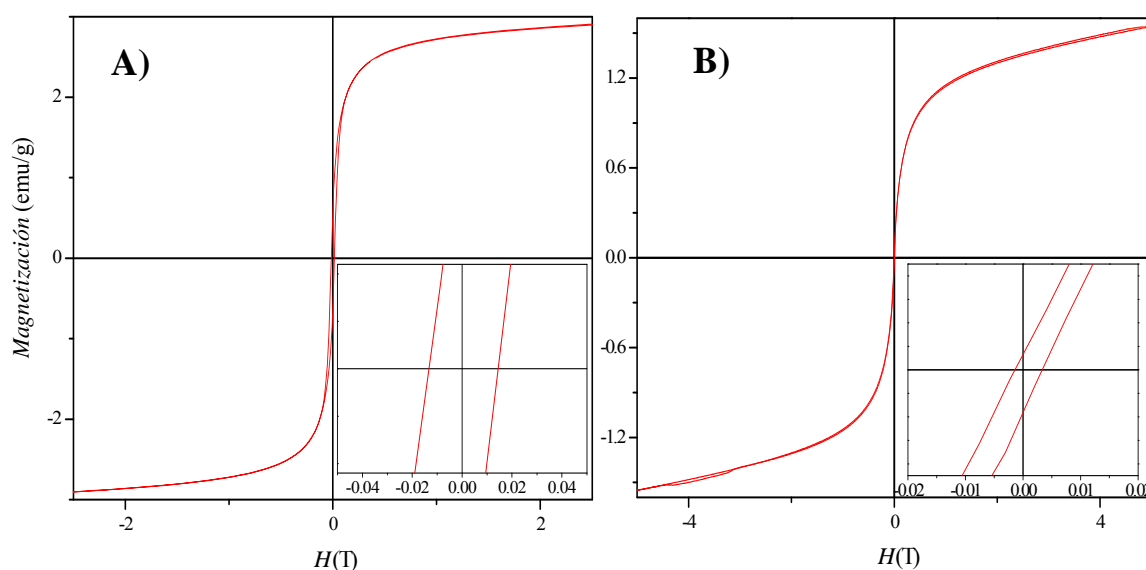


Figura 6.2.1. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Ni en sepiolita SNi1N500 y SNi2N500 preparadas mediante un tratamiento ácido a un pH₀=2 a temperatura ambiente (A) y a pH₀= 1.5 (B) y un detalle de los ciclos de histéresis.

Al disminuir el pH_0 del tratamiento ácido, el tamaño de partícula es menor tal y como se vio en el capítulo 5. En el caso de la muestra SNi2N500 , las nanopartículas tienen una energía superficial más elevada por lo que tienden a pasivarse ya que, a este pH no se ha lixiviado la suficiente cantidad de magnesio de la estructura de la sepiolita y las nanopartículas de Ni se encuentran en su mayoría sobre su superficie. Esto parece estar de acuerdo con el difractograma de rayos X de las muestras (*Fig 5.8*) y con las micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (*Fig. 5.23*), donde se observa como en la muestra tratada a $\text{pH}_0 = 2$ aparecen agregados de nanopartículas de Ni. Son estos agregados de mayor tamaño los que condicionan el comportamiento magnético.

La muestra SNi1N500 presenta un mayor campo coercitivo (H_C) que la muestra SNi2N500 debido a que las partículas de Ni son de mayor tamaño. Sin embargo, el ciclo se encuentra más desplazado con respecto al eje del campo magnético aplicado (H_E) (*anexo II*) en el caso de la muestra de SNi2N500 debido a que tiene una interacción de canje mayor entre el núcleo ferromagnético de las nanopartículas de Ni y la capa de óxido que recubre éstas^{21,22}. Esto también está de acuerdo con el hecho de que la magnetización de saturación disminuye para el caso de la muestra de SNi2N500 debido a que presenta una contribución metálica menor como consecuencia de la capa de óxido.

El desplazamiento observado en los valores del ciclo de histéresis se produce porque la medida de los ciclos se ha realizado a temperatura ambiente, donde el Ni se comporta como un material ferromagnético ($T_C = 627 \text{ K}$) y el NiO tiene un comportamiento antiferromagnético⁴¹ ($T_N = 520 \text{ K}$). Por otro lado, el desplazamiento del ciclo tiene lugar normalmente en la dirección contraria a la del campo aplicado, es decir al aplicar un campo positivo debería desplazarse hacia la izquierda y sin embargo, en el caso de la muestra SNi2N500 , el ciclo se desplazada hacia la misma dirección del campo. Esto sucede cuando el campo aplicado durante el enfriamiento es alto (70000 Oe) o cuando la interacción entre el núcleo FM y el recubrimiento AFM es débil, que parece que es lo que sucede en este caso.

Los valores de la magnetización obtenidos para todas las muestras están referidos a los gramos totales de muestra y no a los de material magnético, debido a la dificultad para determinar la concentración de las distintas especies en las muestras.

Como las nanopartículas de Ni se oxidan en la muestra SNi2N500, se trató la muestra de sepiolita con nanopartículas de Ni obtenida a $\text{pH}_0 = 1.5$ y $\text{pH}_f = 8$ en atmósfera reductora a 550°C para comprobar como varía la respuesta magnética con el plegamiento de la estructura de la sepiolita (Fig. 6.2.2).

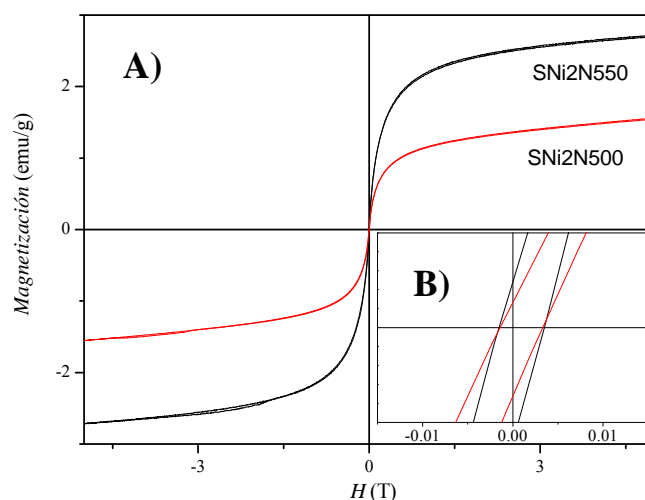


Figura 6.2.2 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Ni en sepiolita SNi2N500 y SNi2N550 a temperatura ambiente (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Como puede observarse, el desplazamiento de los ciclos es el mismo para las dos muestras. Esto significa que las dos muestras presentan nanopartículas de Ni recubiertas por una capa de óxido. Sin embargo, el valor de la magnetización de saturación aumenta considerablemente para el caso de la muestra reducida a 550°C . Esto se debe a que hay una mayor cantidad de metal con respecto al óxido, es decir, que las partículas de Ni se oxidan menos o que se reduce una mayor concentración de metal a esta temperatura. La magnetización de saturación es muy parecida a la de la muestra SNi1N500.

Para completar el estudio de las propiedades magnéticas de la muestra de sepiolita con nanopartículas de Ni, se midió la respuesta magnética de la muestra SNi3N550 tratada a $\text{pH}_0 = 0$ (Fig. 6.2.3), donde se consigue la mayor cantidad de cationes magnesio lixiviadas y el menor tamaño de partícula de Ni, tal y como se vio en el capítulo 5.

Dado que el tamaño de las nanopartículas de Ni es inferior a 10 nm , cabe esperar un comportamiento superparamagnético de la muestra.

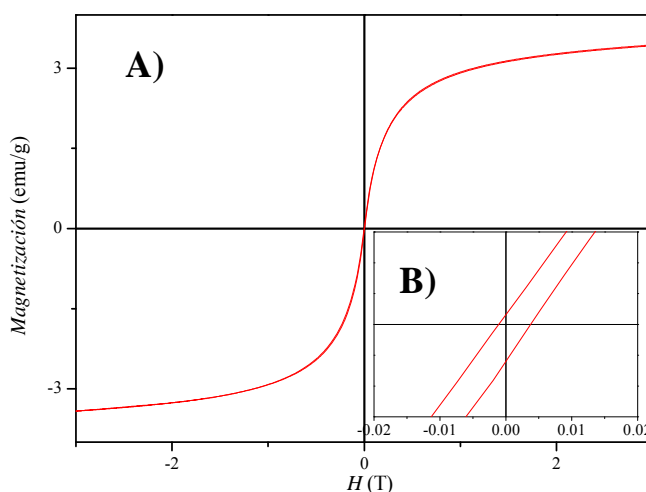


Figura. 6.2.3. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Ni en sepiolita SNi3N550 a temperatura ambiente.

Sin embargo, se observa un ciclo de histéresis y el desplazamiento de éste debido a la oxidación de las partículas de Ni. Comparando esta muestra con la anterior (SNi2N550), se observa que la muestra SNi3N550 presenta un aumento del valor de la magnetización de saturación ($M_s = 3.7$ emu/g) con respecto a la muestra SNi2N550 ($M_s = 3.0$ emu/g). Este aumento del valor de M_s se debe a que hay una mayor cantidad de Ni metálico. Se ha reducido una mayor cantidad de Ni, por lo que aumenta el valor de M_s , pero como no se ha plegado completamente la estructura y las nanopartículas de Ni son más pequeñas y, por lo tanto, más reactivas, el Ni se pasiva dando lugar a un mayor desplazamiento del ciclo ($H_E = 13.6$ Oe) que en el caso de la muestra SNi2N550 ($H_E = 9.6$ Oe), como consecuencia de la interacción entre las nanopartículas metálicas de Ni y la capa de óxido que las recubre. La oxidación del Ni se ve mucho más clara al disminuir la temperatura a 5 K (Fig 6.2.4) donde las nanopartículas más pequeñas de Ni, así como de los recubrimientos de NiO dan lugar a un aumento del valor de H_C (704.0 Oe) y sobre todo, de H_E (79.1 Oe).

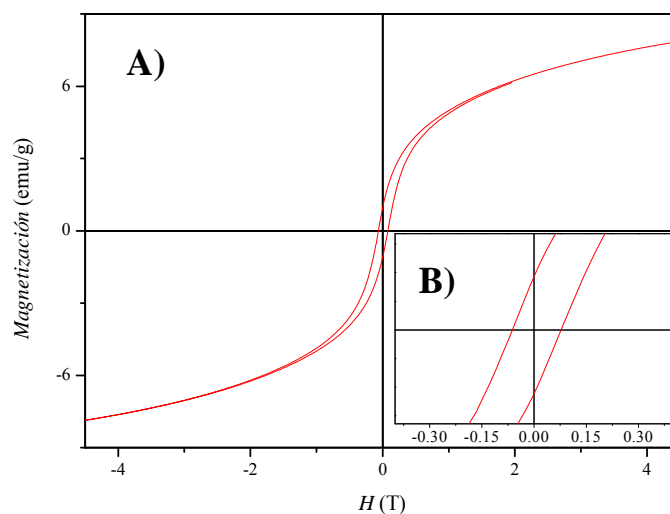


Figura 6.2.4. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Ni en sepiolita SNi3N550 a 5 K (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

La muestra SNi3N550 fue tratada en las mismas condiciones que la muestra SNi2N550 (tratada a 550°C durante 2 h en una atmósfera controlada de 10% H₂/ 90% Ar). Sin embargo, bajo estas condiciones, la sepiolita no pliega su estructura, tal y como se vio en el capítulo 5. Esto se debe a que al disminuir el pH₀ de tratamiento de la sepiolita desde pH₀= 1.5 a 0, la cantidad de cationes magnesio en los bordes de la sepiolita que han sido sustituidos por los cationes de Ni es mayor, y a que la formación del silicato de Ni, impide el plegamiento. Para comprobar si el plegamiento de la estructura influye en la respuesta magnética, como sucedía en la muestra SNi2N550, se redujo la muestra SNi3N a 600 °C (Fig. 6.2.5).

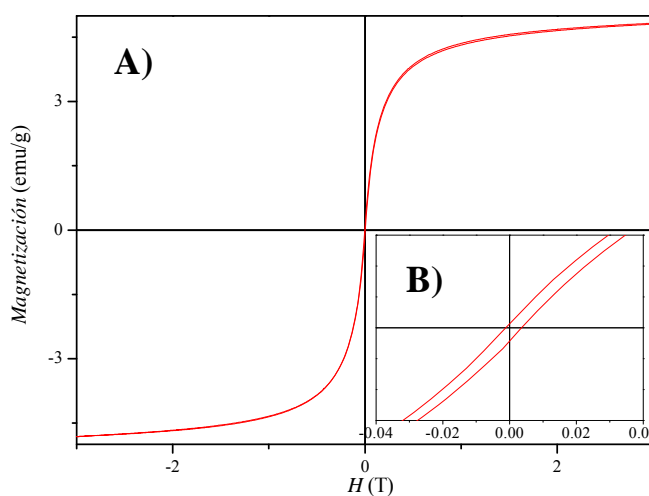


Figura 6.2.5. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Ni en sepiolita SNi3N600 a temperatura ambiente (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

La respuesta varía aumentando la magnetización de saturación desde un valor de $M_s = 3.7$ emu/g para la muestra SNi3N550 (Fig. 6.2.4) hasta $M_s = 4.1$ emu/g para SNi3N600 (Fig. 6.2.5). Esto se debe a que se ha reducido una mayor cantidad Ni. Por otro lado, esta muestra también presenta un valor del ciclo de histéresis desplazado debido a la oxidación de una pequeña fracción de nanopartículas de Ni localizadas en la superficie externa.

Al medir el ciclo de histéresis de esta muestra a 5 K (Fig. 6.2.6) se observa un aumento considerable del valor de $M_s = 12.8$ emu/g, debido a que se bloquean las nanopartículas de Ni más pequeñas. Además, se observa una disminución del valor de H_E lo que indica que, como la cantidad de metal es la misma que en los casos anteriores (15 %), las nanopartículas de Ni se encuentran protegidas de la oxidación debido a que a esta temperatura, la sepiolita atrapa a las partículas metálicas durante el plegado de su estructura. Esto está de acuerdo con los ensayos de oxidación que se realizaron en las muestras de sepiolita con Ni, Fe y Cu en los canales (apartado 5.5), donde las muestras con mayor cantidad de Mg^{2+} lixiviado resisten más la oxidación al quedar las nanopartículas metálicas atrapadas en el interior de la estructura del filosilicato.

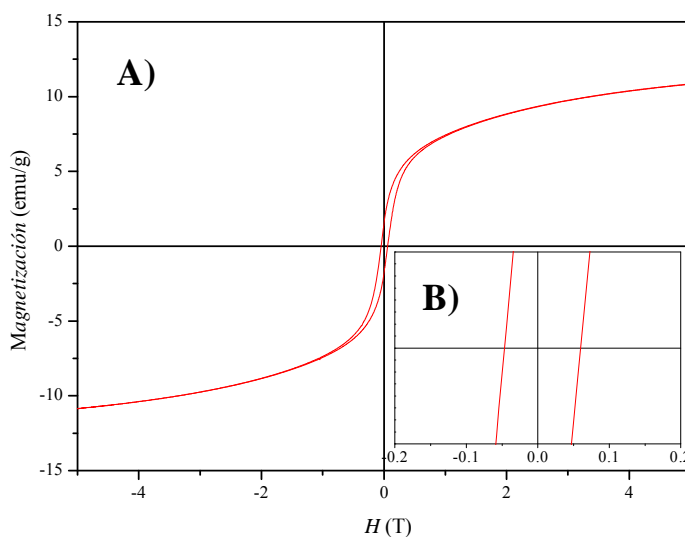


Figura 6.2.6. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Ni en sepiolita SNi3N600 a 5 K (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

Para evaluar la influencia de la sal empleada como precursor en la obtención de las nanopartículas de Ni, se midió la respuesta magnética de una muestra preparada a partir de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a $\text{pH}_0 = 0$ y reducida a 550°C (SNi1Cl550) (Fig. 6.2.7).

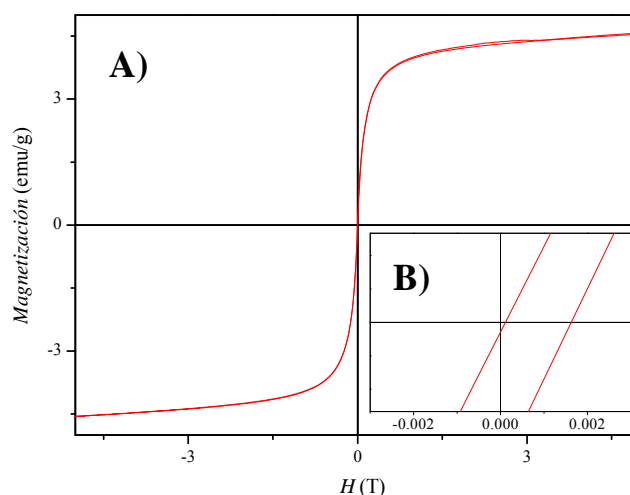


Figura 6.2.7. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Ni en sepiolita SNi1Cl550 a temperatura ambiente (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

A partir de la figura anterior, se observa que los valores de M_s y H_E son iguales que los obtenidos en las mismas condiciones a partir de la sal de nitrato (tabla 6.2.3). Esto está de acuerdo con el hecho de que la distribución del tamaño de partícula es aproximadamente igual en los dos casos.

En la tabla 6.2.3 se han introducido los valores de M_s , H_C y H_E obtenidos a partir de los ciclos de histéresis. Los valores tan bajos de H_E que se observan en estas muestras, comparados con los valores reportados en la literatura para sistemas de nanopartículas⁴¹ de Ni/NiO a una temperatura de entre 4 y 10 K ($H_E = 400\text{Oe}$), ponen de manifiesto que las interacciones de canje que tienen lugar en estos materiales son muy débiles, lo cual indica que la cantidad de partículas recubiertas por óxido es muy baja, que el espesor de esta capa es muy pequeña, amorfa o que presenta discontinuidades en la interfase FM-AFM.

Nombre de las muestras	Ciclo de Histéresis (K)	Ms (emu/g)	H _C (Oe)	H _E (Oe)
SNi1N500	298	3.1	139.8	4.8
SNi2N500	298	1.9	23.4	9.3
	5	12.3	275.5	34.4
SNi2N550	298	3.0	25.0	9.6
	5	8.5	651.0	38.6
SNi3N550	298	3.7	23.8	13.6
	5	9.6	704.0	79.1
SNi3N600	298	4.1	23.7	12.4
	5	12.8	534.2	64.5
SNi1Cl550	298	4.9	9.0	14.3
	5	15.6	445.5	37.9

Tabla 6.2.3. Valores obtenidos de M_s , H_C y H_E en las muestras de sepiolita con níquel.

Por último, se redujo la muestra de sepiolita con nanopartículas de Ni obtenidas a partir de la sal de cloruro a una temperatura de 800 °C, para evaluar la respuesta magnética a una temperatura próxima a la temperatura de recristalización de la sepiolita (Fig.6.2.8).

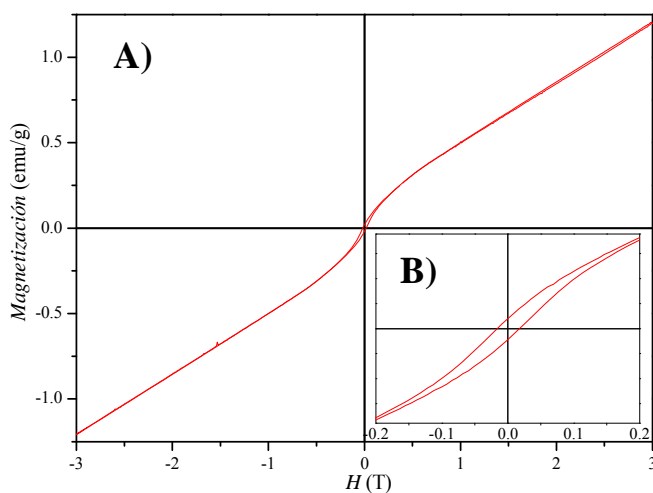


Figura 6.2.8. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Ni en sepiolita SNi1Cl800 a temperatura ambiente (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Aunque la temperatura de recristalización de la sepiolita es de 850 °C, en este caso, debido a la lixiviación de una cierta cantidad de cationes magnesio, la sepiolita ha recristalizado dando lugar a un silicato de magnesio y níquel. Este silicato produce una respuesta casi paramagnética con un pequeño ciclo ferromagnético. Como se puede ver en la micrografía de la figura 6.2.9, la sepiolita forma un vidrio que recubre la superficie de la fibra formando, por una parte, un silicato de magnesio y níquel, mientras que por otro lado, una pequeña cantidad de nanopartículas de Ni quedan atrapadas en el vidrio. Son estas nanopartículas de Ni las que muestran el comportamiento ferromagnético. Este ciclo presenta una coercitividad superior a la de las muestras anteriores lo cual indica un crecimiento en el tamaño de partícula. Además, la magnetización de saturación de esta muestra es muy inferior a la de las muestras tratadas entre 500 y 600 °C. Esto se debe a que la concentración de nanopartículas de Ni metálico es menor debido a la formación del silicato de Ni.

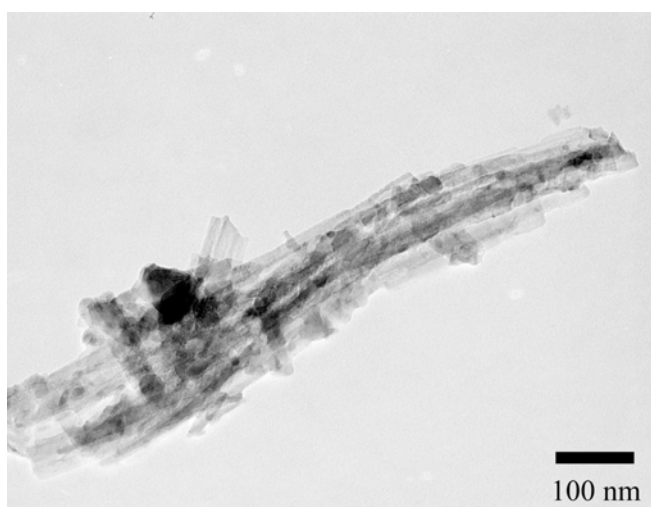


Figura 6.2.9. Micrografía electrónica de transmisión de la muestra de sepiolita

6.2.1.1.2. Nanopartículas metálicas de Co

Otro metal que presenta propiedades magnéticas dependientes del tamaño de partícula es el cobalto. Como en el caso del Ni, el Co puede presentar un comportamiento ferromagnético o superparamagnético en función del tamaño de partícula. Así, para un tamaño de partícula menor de 4 nm, el Co tiene un comportamiento superparamagnético. Esta diferencia de tamaño con respecto al Ni

superparamagnético (< 10 nm) se debe a que la constante de anisotropía es mayor para el caso del Co. Este metal posee un gran potencial en aplicaciones de grabación magnética debido a su elevada constante de anisotropía y a las fuertes interacciones de canje que presenta con distintos óxidos antiferromagnéticos^{24,42} (CoO, NiO, ect).

El cobalto metálico se puede presentar en tres estructuras cristalinas: estructura hexagonal de empaquetamiento compacto (hcp), estructura cúbica centrada en las caras (fcc) y estructura cúbica denominada fase epsilon (ϵ), similar a la del β -manganeso. La fase cristalina estable del cobalto a temperatura ambiente es hcp, sin embargo, a temperaturas superiores a 450 °C la fase estable es la fcc. Aunque esta fase puede aparecer en materiales a escala nanométrica⁴³. Las tres fases del cobalto son energéticamente similares y de hecho, pueden coexistir varias fases de Co debido a la baja energía de activación que requiere la transformación de una en otra^{44,45}.

Al igual que en el caso del níquel, las nanopartículas de cobalto se obtuvieron a partir de la sal de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mediante el mecanismo desarrollado en el capítulo 5. Las condiciones de preparación de las muestras se pueden resumir en la tabla 6.2.4.

Nombre de las muestras	Contenido de metal en peso (%)	Condiciones de lixiviación		T ^a de reducción(°C)
		pH ₀	pH _f	
SCo1Cl500	15	0.5	8	500
SCo1Cl550	15	0.5	8	550
SCo1Cl600	15	0.5	8	600
SCo2Cl500	15	0	9	500
SCo2Cl550	15	0	9	550
SCo2Cl600	15	0	9	600

Tabla 6.2.4. Condiciones de preparación de la muestra de sepiolita con cobalto.

En este caso las muestras preparadas de Co tienen una estructura hcp en todos los casos excepto en la muestra SCo1Cl500 donde no se observan picos correspondientes al Co (Fig. 6.2.10). De manera que si lo hubiese debería ser muy pequeño y poco cristalino.

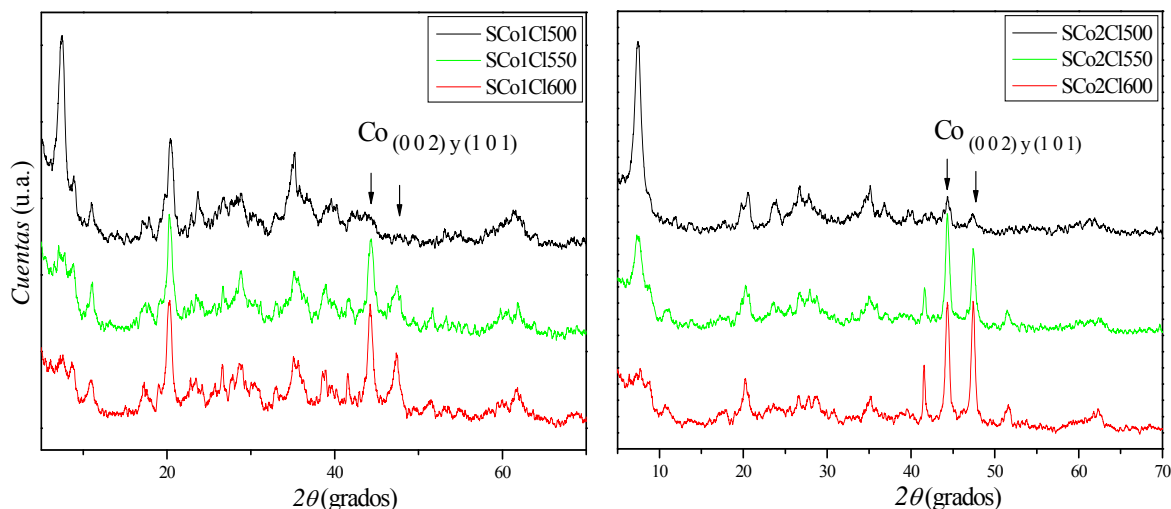


Figura 6.2.10. Difractogramas de rayos-X de las muestras de Co en sepiolita reducidas en atmósfera de 90%Ar/10%H₂ durante 2 horas.

Lo mismo sucede para el caso del CoO, este óxido podría haberse formado por la descomposición del Co(OH)₂ ya que es estable hasta los 450-500 °C, en atmósfera oxidante donde transforma a Co₂O₃.

La muestra SCo1Cl500 presenta un ciclo de histéresis a temperatura ambiente lo que indica una fase ferromagnética a esta temperatura (Fig. 6.2.11).

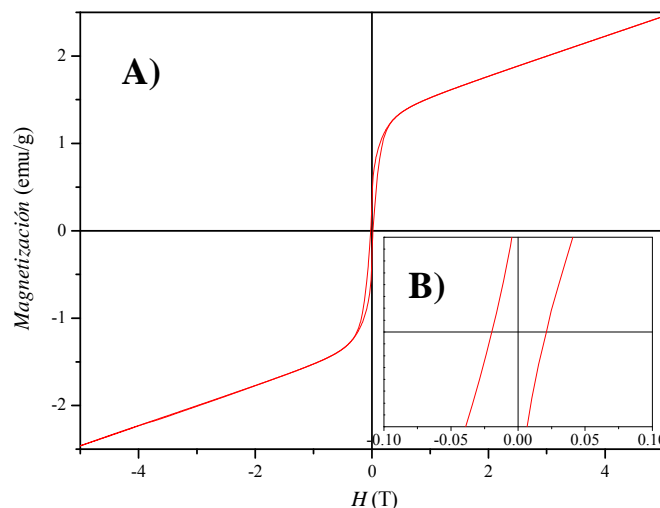


Figura 6.2.11. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo1Cl500 a temperatura ambiente (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

Esta fase no puede ser el CoO por que este óxido es AFM con una temperatura de Neél de 291 K. Por lo tanto, debe de ser Co metálico pero en una cantidad muy pequeña ya que el valor de Ms es comparable al del Ni. Sin embargo, el Co tiene una

constante de anisotropía magnetocristalina muy superior a la del Ni. Como este valor no varía con el tamaño de partícula, el Co no debe haberse reducido o debe estar oxidado. Para comprobar esto se recogieron los ciclos de histéresis a 77 y a 5 K.

A 77 K aumentan, tanto el valor de la magnetización de saturación (desde 3.5 a 7.8 emu/g), como el valor del campo coercitivo (desde 207 a 1676 Oe) con respecto a los obtenidos a temperatura ambiente (Fig. 6.2.12). Además, se observa un desplazamiento del ciclo de histéresis de 21.7 Oe debido a una débil interacción entre los núcleos metálicos de Co y el recubierto de CoO. Esta pequeña interacción de canje indica que las partículas metálicas de Co podrían estar recubiertas con una delgada capa de CoO.

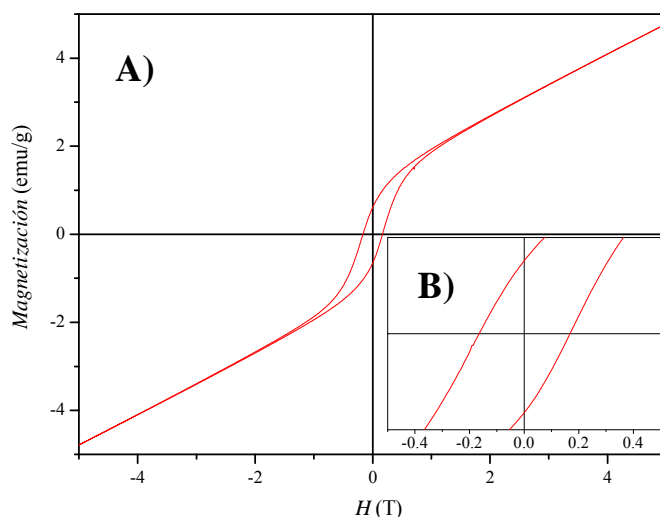


Figura 6.2.12. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo1Cl500 a 77 K (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

El incremento observado del valor de M_s también podría ser debido a que una pequeña cantidad de nanopartículas metálicas recubiertas por una delgada capa de óxido se hayan bloqueado a esta temperatura. Al bajar la temperatura, la energía térmica que se suministra al sistema disminuye, por lo que es necesario un mayor aporte energético para invertir los momentos magnéticos, lo que da lugar a un aumento de la coercitividad. También podría ser debido a que se haya bloqueado la capa de CoO que recubre las partículas ferromagnéticas de Co metálico que originan el campo coercitivo a temperatura ambiente. La interacción de intercambio proporciona una fuente extra de anisotropía magnética induciendo un aumento del campo coercitivo y de la magnetización de saturación. Los efectos superficiales dominan los valores coercitivos

de las partículas más pequeñas a baja temperatura, por lo que la anisotropía aumenta con la reducción del tamaño de partícula debido a la contribución de la anisotropía de superficie.

En la figura 6.2.13 se muestra el ciclo de histéresis obtenido a 5 K para la muestra de SCo1Cl500.

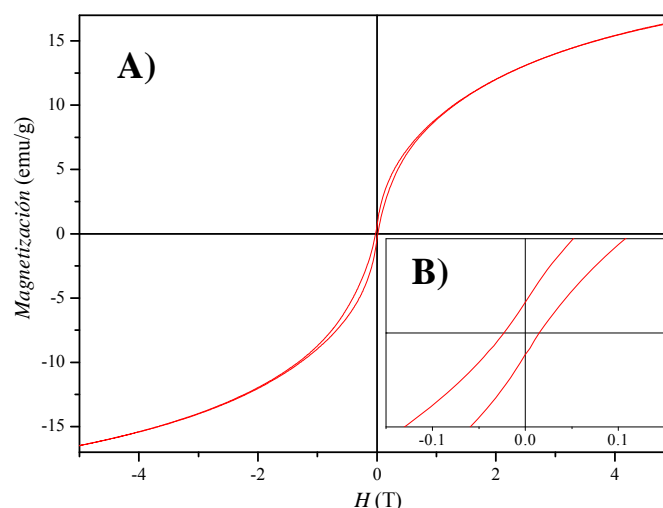


Figura 6.2.13. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo1Cl500 a 5 K (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

El valor de M_s obtenido a 5 K aumenta probablemente debido a la contribución de una gran parte de nanopartículas de Co superparamagnéticas⁴⁶ a temperatura ambiente o a la presencia de núcleos metálicos de Co superparamagnéticos a temperatura ambiente recubiertos por una capa de óxido muy fina. La capa de óxido debe tener un espesor menor de 2 nm ya que como se recoge en la literatura⁴⁷, la temperatura de bloqueo para una capa de CoO de 2 nm es de aproximadamente 220 K⁴⁸. Sin embargo, habría que tener en cuenta la posibilidad de que las nanopartículas de Co o de CoO fueran tan pequeñas que no se encontraran bloqueadas a esta temperatura, lo que explicaría la débil interacción de intercambio ($H_E = 42$ Oe).

Estas pequeñas nanopartículas metálicas deben estar localizadas en el interior de la estructura de la sepiolita debido a que la energía superficial en el caso de partículas con un tamaño menor de 4 nm, es muy elevada por lo que tienden a oxidarse rápidamente. Sin embargo, si las partículas están rodeadas de una capa de sílice, la difusión de oxígeno se ve impedida y por lo tanto la capa de óxido se vería reducida a valores muy pequeños (1-2 nm).

Por otro lado, hay que tener en cuenta la posibilidad de que para reducir las nanopartículas de Co situadas en el interior de la sepiolita sea necesaria una temperatura más elevada debido a la formación del enlace Si-O-Co, tal y como se ha observado en otros sistemas en la literatura⁴⁹. Esto explicaría que no aparecieran los picos del Co metálico a esta temperatura en el difractograma de rayos X. Si esto fuera así, las nanopartículas metálicas de Co situadas en la superficie externa de la sepiolita daría lugar a los campos coercitivos a 298 y 77 K, mientras que serían las pequeñas nanopartículas de CoO del interior de la estructura las responsables del aumento del valor⁴⁷ de Ms a 5 K.

El precursor de sepiolita con cobalto se trató a 550 °C en atmósfera de H₂ para conseguir reducir el Co completamente y colapsar la estructura de la sepiolita. Como se observa en el difractograma de rayos X de la figura 6.2.10, aparecen los picos correspondientes a las nanopartículas de Co con una estructura hcp, sin embargo, la matriz de sepiolita no pliega totalmente su estructura, aparecen los picos de la sepiolita hidratada junto con los de la anhidra. Esto se debe a que al lixiviar una gran cantidad de cationes magnesio de la estructura de la sepiolita e introducir otro catión metálico, el plegamiento se ve impedido y es necesario elevar la temperatura, tal y como se explicó en el capítulo 5.

A partir del ciclo de histéresis a temperatura ambiente (*Fig. 6.2.14*) se puede deducir que la cantidad de metal reducido en el caso de la muestra SCo1Cl550 es mayor que en la muestra SCo1Cl500, debido a que el valor de Ms aumenta considerablemente (Ms= 14.6 emu/g) con respecto a la muestra SCo1Cl500 (Ms= 3.5 emu/g). Por otro lado, también aumenta el valor del H_C, desde 207 Oe para la muestra de SCo1Cl500 hasta 481 Oe para la muestra de SCo1Cl550.

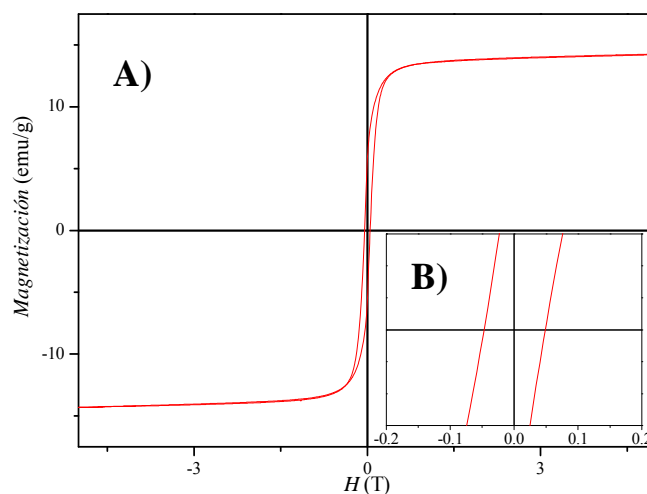


Figura 6.2.14. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo1Cl550 a temperatura ambiente (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

Al medir el ciclo de histéresis a 77 K (Fig. 6.2.15) de esta muestra, se observa como el valor de M_s aumenta desde 7.8 emu/g (298 K) a 17.0 emu/g (77 K) debido, probablemente, a que se hayan bloqueado las nanopartículas de Co de menor tamaño o la capa de CoO, a esta temperatura.

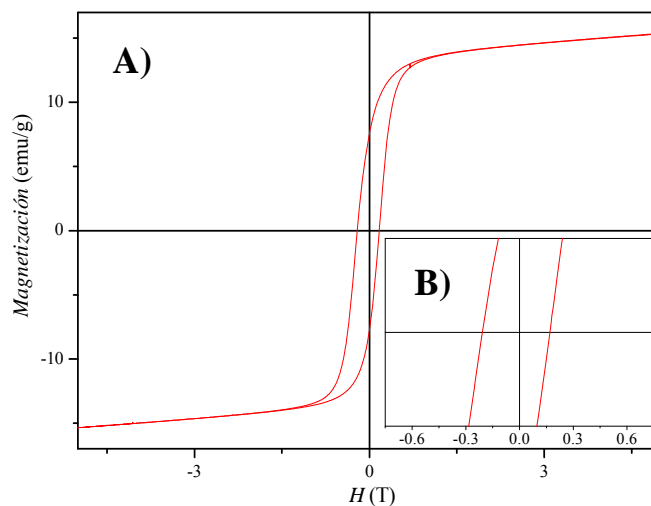


Figura 6.2.15. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo1Cl550 a 77 K (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

El campo coercitivo de la muestra aumenta considerablemente al igual que ocurría en la muestra SCo1Cl500, desde 481 Oe (298 K) hasta 1888 Oe (77 K). Este incremento podría ser atribuido a la interacción de intercambio en la interfase con el óxido. La magnitud de la interacción FM-AFM (H_E), no es muy elevada lo que indica

que la mayoría de las partículas de Co están oxidadas probablemente de una manera superficial, por una capa muy delgada que no se bloquea a esta temperatura. Si la capa de óxido fuera de entorno a 1 nm, al bajar la temperatura a 5 K esto se vería reflejado en un aumento de la interacción en la interfase FM-AFM (*Fig. 6.2.16*).

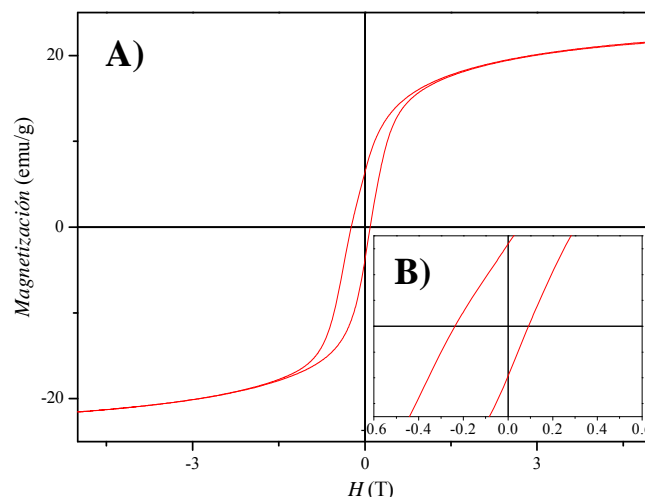


Figura 6.2.16 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo1Cl550 a 5 K (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

Al medir el ciclo de histéresis a una temperatura de 5 K, se observa que, en efecto el campo H_E aumenta ($H_E = 728.1$ Oe) con respecto a la obtenida a 77 K ($H_E = 186.5$ Oe). Por otro lado, también aumenta la magnetización de saturación lo cual puede ser debido a la presencia de nanopartículas superparamagnéticas de Co (< 4 nm) que se bloquean a esta temperatura.

Al reducir la muestra de SCo1Cl a 600 °C las nanopartículas crecen, tal y como se observa en el difractograma de rayos X (*Fig. 6.2.10*), donde los picos se estrechan lo que refleja una mayor cristalinidad y por tanto, un mayor tamaño de partícula.

En la medida de la magnetización a temperatura ambiente de esta muestra (*Fig. 6.2.17*), se observa como el valor de M_s aumenta con respecto a las muestras anteriores, debido a la mayor contribución de metal ($M_s = 18.4$ emu/g). Como las nanopartículas ferromagnéticas de Co son más grandes, dan lugar a un aumento del campo coercitivo ($H_C = 2135$ Oe).

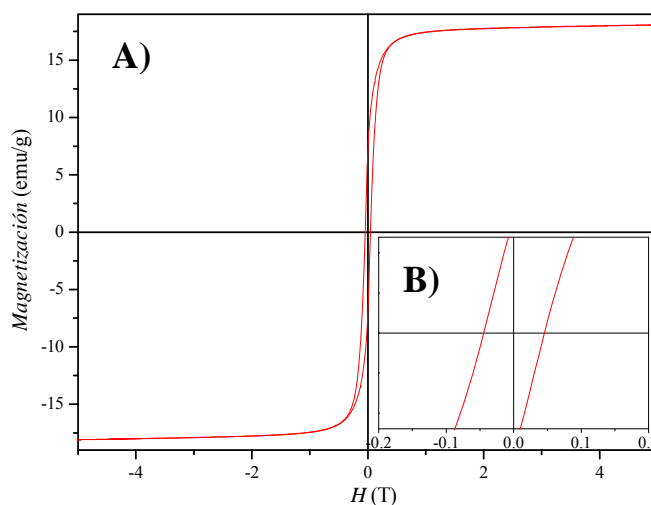


Figura 6.2.17. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo1Cl600 a temperatura ambiente (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

A 77 K (Fig. 6.2.18), se observa como varía el valor de M_s desde 18.4 a 19.4 emu/g, lo que indica que no se bloquean más partículas a esta temperatura. El valor de H_C aumenta (desde 447 a 1716 Oe), tal y como sucedía en los casos anteriores, pero sin embargo, se observa una débil interacción de intercambio ($H_E = 51$ Oe), menor que en el caso anterior donde las nanopartículas de Co ya estaban reducidas ($H_E = 186.5$ Oe). Esto podría ser debido a que como las nanopartículas de Co se encuentren protegidas por el plegamiento de la estructura, aunque también puede ser por que tienen un tamaño de partícula mayor que en la muestra SCo1Cl550, y por lo tanto, la proporción de la capa de óxido con respecto al núcleo metálico sería más pequeña.

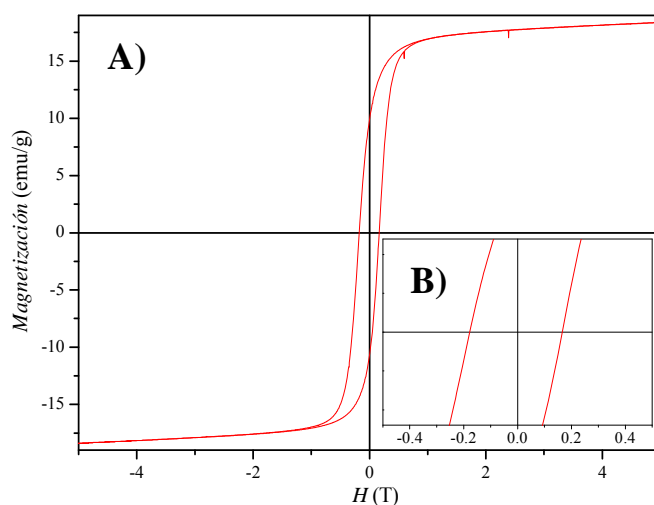


Figura 6.2.18 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo1Cl600 a 77 K (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

Al bajar la temperatura a 5 K, se observa un incremento de la magnetización de saturación, lo cual indica una mayor contribución del metal en la muestra (Fig. 6.2.19).

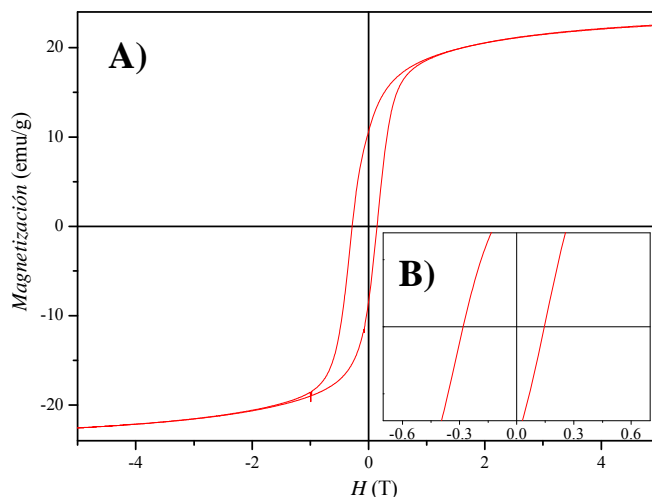


Figura 6.2.19 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo1Cl600 a 5 K (A). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (B).

Esto se debe a que a esta temperatura se encuentran bloqueadas las nanopartículas superparamagnéticas a temperatura ambiente de Co aunque también, puede deberse a la contribución de la capa de óxido bloqueada. Esta capa de óxido explicaría el notable aumento de la interacción de intercambio ($H_E = 683.8$ Oe).

Un hecho interesante que cabe destacar se produce en el caso de las muestras SCo1Cl500 y SCo1Cl550 al bajar la temperatura desde 77 K a 5 K. Cabría esperar que al bajar la temperatura, el campo coercitivo aumentara debido a que disminuye el aporte de energía térmica para invertir los momentos magnéticos, tal y como sucede en el caso de la muestra de SCo1Cl600. Sin embargo, en las muestras SCo1Cl500 y SCo1Cl550, el campo coercitivo disminuye con la temperatura lo cual podría ser atribuido a un cambio de fase de las nanopartículas desde un estado magnético duro a uno blando. Esta transición de fase tendría lugar a una temperatura inferior a 77 K y sin embargo, ni el Co ni el CoO presentan una transición a esta temperatura. Por otro lado, la muestra de SCo1Cl600 no sigue esta tendencia por lo que podría estar relacionado con el tamaño de partícula ya que esta muestra presenta las partículas de mayor tamaño. De modo que, este incremento del campo coercitivo debe ser debido al crecimiento de las nanopartículas superparamagnéticas de Co o de la capa de CoO. Aunque la naturaleza de este fenómeno no está muy clara por el momento, se han observado efectos similares

en la literatura. Así, por ejemplo, la fase epsilon del óxido de hierro Fe_2O_3 , que es un material ferrimagnético a temperatura ambiente, presenta una temperatura de ordenamiento magnético a 84 K. Como el campo coercitivo es proporcional a K/M_s , al disminuir la constante de anisotropía se reduce éste^{50,51}. Una posible explicación a este hecho sería que la capa de CoO se bloqueara a una temperatura por debajo de los 77 K y que los momentos magnéticos en la interfase estuvieran compensados lo que disminuiría la constante de anisotropía dando lugar a una reducción del H_C .

Para completar el estudio de las nanopartículas de Co en sepiolita, se preparó una segunda serie de muestras con una lixiviación ácida más fuerte. Estas muestras (SCo2Cl) presentan una clara diferencia con respecto a las anteriores (SCo1Cl) tal y como se observa en el difractograma de rayos X (*Fig. 6.2.10*). Por un lado, la estructura de la sepiolita en las muestras SCo2Cl pliega después debido a que presenta más cationes intercambiados en la estructura, tal y como se vio en el capítulo 5, y por el otro, en esta muestra aparecen los picos de difracción de la estructura hexagonal compacta del Co metálico. La reducción del Co metálico ha tenido lugar antes que en el caso de la muestra SCo1Cl500 debido a que el tamaño de partícula del precursor situado en los bordes externos de las fibras es más pequeño.

En las figuras 6.2.20 y 6.2.21 se observan los ciclos de histéresis de la muestra de SCo2Cl500 a temperatura ambiente y a 77 K, respectivamente. Esta muestra presenta un valor de H_C (774.3 Oe) muy superior, a temperatura ambiente, que en el caso de la muestra SCo1Cl500 (207 Oe). Esto se debe a que el tamaño de las partículas de Co reducidas a esta temperatura, son mayores.

Por otro lado, aunque los valores obtenidos de M_s para el caso de la muestra de SCo2Cl500 ($M_s = 3.3$ emu/g a temperatura ambiente y $M_s = 9.3$ emu/g a 77 K) son muy similares a los de la muestra SCo1Cl500 ($M_s = 3.5$ emu/g a temperatura ambiente y $M_s = 7.8$ emu/g a 77 K) a estas temperaturas, el aumento del valor del H_c es mucho mayor en el caso de la muestra SCo1Cl500 (aumenta desde 207 Oe a temperatura ambiente hasta 1676 Oe a 77 K), que en el caso de la muestra de SCo2Cl500 donde aumenta desde 774 Oe hasta 1333 Oe, lo que indica que se bloquea una menor cantidad de nanopartículas de Co o de CoO en el caso de la muestra de SCo2Cl500.

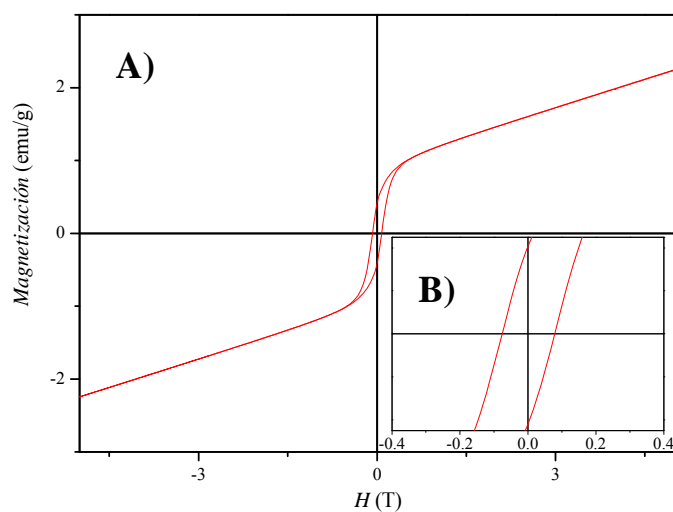


Figura 6.2.20 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo₂Cl₅₀₀ a temperatura ambiente (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

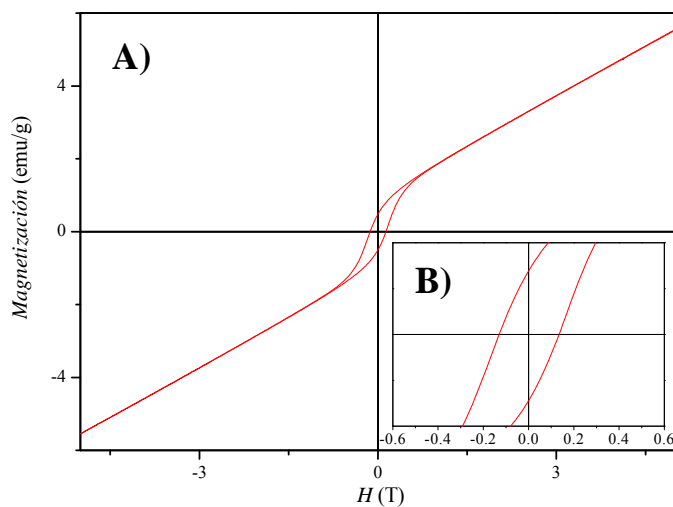


Figura 6.2.21 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo₂Cl₅₀₀ a 77 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Si el aumento del valor de H_C obtenido a temperatura ambiente fuera debido a las nanopartículas situadas en la superficie de las fibras, al bajar la temperatura a 5 K, se bloqueara las nanopartículas del interior de la sepiolita produciendo un aumento del valor de M_s . En efecto tal y como se observa en la figura 6.2.22, el valor de M_s aumenta ($M_s = 29.4$ emu/g) con respecto a los obtenidos a temperaturas superiores y también, con respecto a la muestra de SCo₁Cl₅₀₀. Esto indica que la muestra

SCo2Cl500 tiene una mayor cantidad de nanopartículas metálicas. Por otro lado, cabe destacar que el valor de la interacción de intercambio ($H_E = 14.8$ Oe) es mucho menor que en el caso de la muestra de SCo1Cl500 ($H_E = 42$ Oe) lo cual indica que las nanopartículas de Co están menos oxidadas o no se han reducido y por lo tanto, el valor de M_s correspondería a las nanopartículas de CoO.

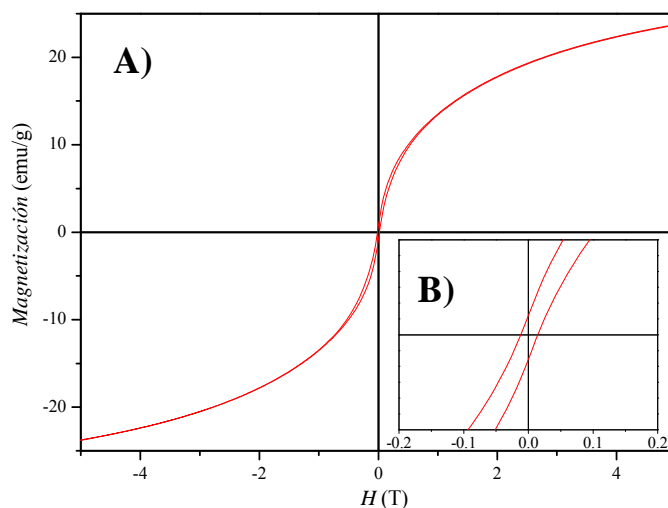


Figura 6.2.22 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo2Cl500 a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Como sucedía en la muestra SCo1Cl500, el valor de H_c disminuye al bajar la temperatura a 5 K, lo cual podría ser debido a que los momentos magnéticos se encuentren compensados en la interfase.

Al elevar la temperatura de la muestra SCo2Cl a 550 °C para reducir el Co y plegar la estructura de la sepiolita se observa como ésta no pliega (Fig. 6.2.10). Los ciclos de histéresis obtenidos para esta muestra a temperatura ambiente, a 77 K y a 5 K, muestran la misma tendencia que en el caso de la muestra SCo1Cl550, el valor de M_s aumenta al bajar la temperatura debido a que se bloquea una mayor cantidad de nanopartículas (Fig. 6.2.23 y 6.2.24).

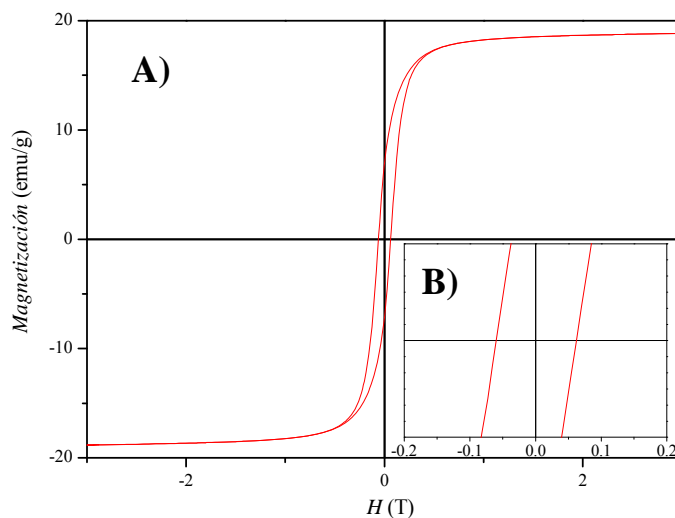


Figura 6.2.23 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo₂Cl₅₅₀ a temperatura ambiente (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

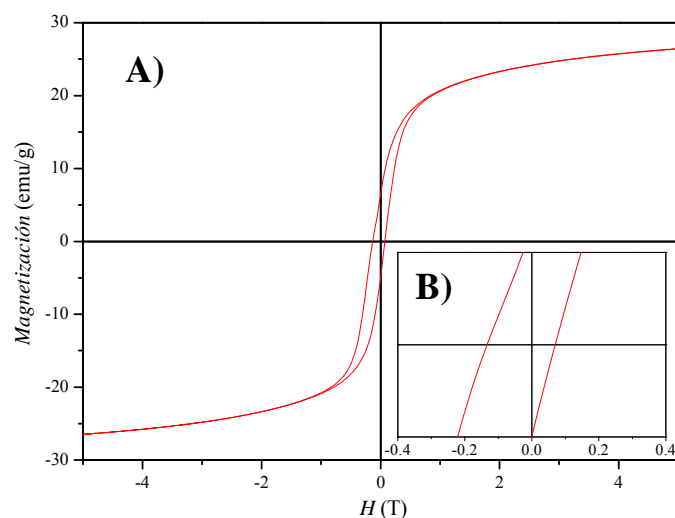


Figura 6.2.24 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo₂Cl₅₅₀ a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Sin embargo, los valores obtenidos de M_s son más altos en este caso lo cual indica que hay una menor contribución de la capa de CoO, esto se ve reflejado en una disminución considerable del valor de H_E (ver tabla 6.2.5).

Por último, se redujo la muestra SCo₂Cl a 600 °C para plegar la estructura de la sepiolita y así comprobar si ésta protege a las nanopartículas de Co de la oxidación. Los ciclos de histéresis recogidos a temperatura ambiente, 77 K y a 5 K (Fig. 6.2.25, 26 y 27, respectivamente), muestran como los valores de M_s aumentan con respecto a las

muestras anteriores por lo que hay una mayor contribución metálica. Al disminuir la temperatura a 77 K no se observa un incremento apreciable del valor de M_s , aumenta desde 24.8 emu/g a temperatura ambiente hasta 26.4 emu/g a 77 K. Esto indica que no se bloquea a esta temperatura una gran cantidad de metal ni de óxido, lo cual está de acuerdo con el valor tan bajo de H_E (34.5 Oe). Por lo tanto si la capa de óxido fuera tan fina que no se hubiera bloqueado a 77 K, se vería en el incremento del valor de M_s , H_C y sobre todo de H_E a 5 K. Sin embargo, a 5 K lo que se observa es un ligero incremento del valor de M_s (30.4 emu/g), probablemente debido a que se hayan bloqueado las nanopartículas metálicas de menor tamaño o a la capa de óxido ya que el valor obtenido de H_E muestran una débil interacción de intercambio entre la capa de óxido y el núcleo metálico. Este valor ($H_E = 104.6$ Oe) es muy inferior al obtenido en el caso de la muestra SCo1Cl600 ($H_E = 683.8$ Oe) lo cual indicaría que las nanopartículas de Co se encuentran más protegidas de la oxidación.

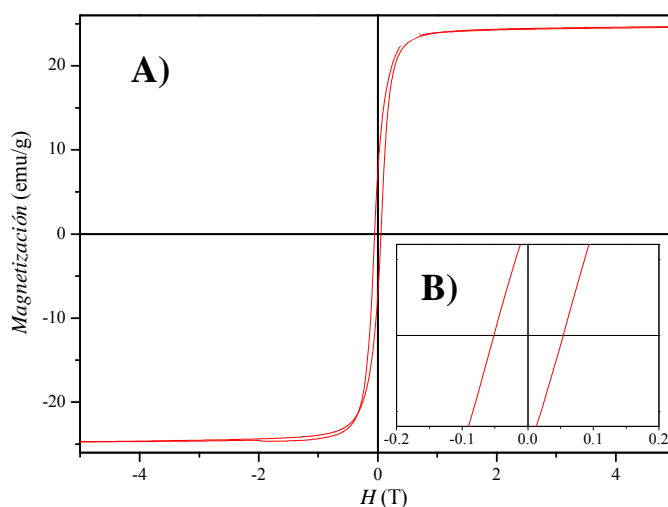


Figura 6.2.25 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo2Cl600 a temperatura ambiente (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

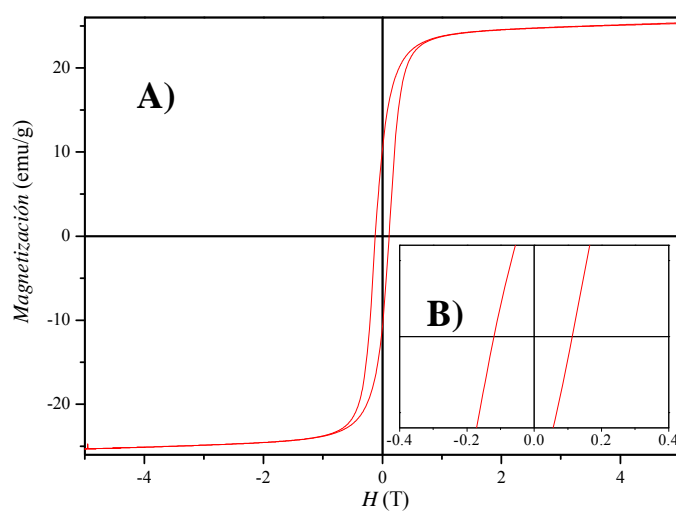


Figura. 6.2.26 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo₂Cl₆₀₀ a 77 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

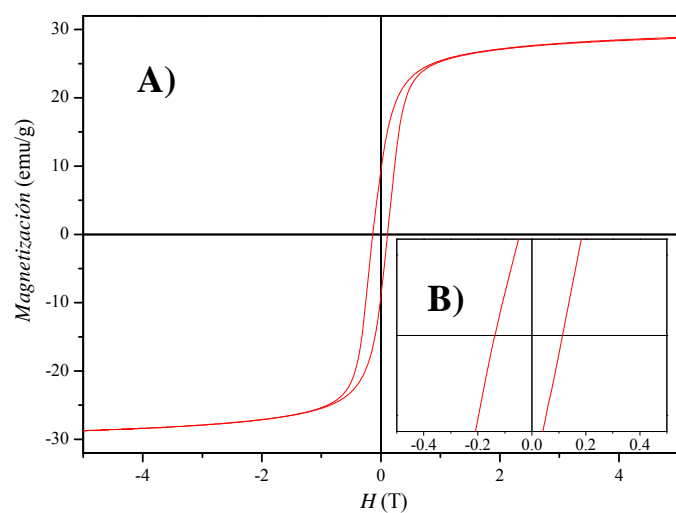


Figura 6.2.27. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Co en sepiolita SCo₂Cl₆₀₀ a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Todos los valores de M_s , H_C y H_E obtenidos a partir de los ciclos de histéresis se encuentran recogidos en la tabla 6.2.5.

Nombre de las muestras	Ciclo de Histéresis	M_s (emu/g)	H_C (Oe)	H_E (Oe)
SCo1Cl500	298	3.5	207	5
	77	7.8	1676	21.7
	5	21.0	192	42
SCo1Cl550	298	14.6	481	11.5
	77	17.0	1888	186.5
	5	24.2	1647	728.1
SCo1Cl600	298	18.4	447	5.9
	77	19.4	1716	51
	5	24.2	2135	683.8
SCo2Cl500	298	3.3	774	21.7
	77	9.3	1333	23.5
	5	29.4	131	14.8
SCo2Cl550	298	15.7	612	10
	77	19.9	1620	198.7
	5	29.4	1017	316.5
SCo2Cl600	298	24.8	528	11
	77	26.4	1175	34.5
	5	30.4	1254	104.6

Tabla 6.2.5. Valores obtenidos de M_s , H_C y H_E en las muestras de sepiolita con cobalto.

6.2.1.1.3. Nanopartículas metálicas de Fe

Se estudiaron las propiedades magnéticas tanto del Fe, metal que también presenta un comportamiento ferromagnético a temperatura ambiente, como de los óxidos magnéticos más comunes de este metal (Fe_3O_4 , γ - Fe_2O_3). Estos óxidos son estables a temperatura ambiente y presentan un comportamiento ferrimagnético, además

de ser biocompatibles por lo que son ampliamente usados en productos comerciales para aplicaciones biomédicas²⁷.

La magnetita (Fe_3O_4) es un óxido de hierro mixto con una estructura cristalina de espinela inversa donde los oxígenos forman un empaquetamiento fcc cerrado con los cationes Fe ocupando los sitios intersticiales tetraédricos y octaédricos⁵². En esta estructura, la mitad de los iones Fe^{+3} están coordinados tetraédricamente (1/3) y la otra mitad, junto con los iones Fe^{+2} , están coordinados octaédricamente (2/3). La maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) tiene una estructura cúbica similar a la estructura cristalina de la espinela inversa de la magnetita. Este material magnético fue el más comúnmente usado en medios de grabación magnética a partir de 1945, debido a los valores de coercitividad que presentan las nanopartículas alargadas de este material (200 a 400 Oe)⁵³.

A partir de 1975, se empezaron a usar partículas de hierro metálico en los medios de grabación debido a que este metal es magnéticamente más duro que la maghemita, es decir, posee una constante de anisotropía mayor ($K_{\text{Fe}} = 4.5 \cdot 10^5 \text{ erg cm}^{-3}$), esto permite reducir el tamaño de partícula del metal sin que aparezca el comportamiento superparamagnético, además el valor de M_s es mayor (217 emu/g) que el de la magnetita (92 emu/g) o la maghemita (78 emu/g). Sin embargo, el principal problema que presenta el hierro metálico es su oxidación. El hierro metálico presenta un comportamiento paramagnético con una estructura fcc y ferromagnético con una estructura bcc. Aunque la diferencia de energía entre una fase u otra es muy pequeña⁵⁴, la estructura cúbica centrada en el cuerpo es la que se encuentra más favorecida como estado de menor energía debido a su carácter magnético^{43,54}.

El tamaño de partícula para la aparición del comportamiento superparamagnético a 298 K depende de varios factores, como son la naturaleza de las muestras y las interacciones que tienen lugar entre las partículas. Este tamaño límite suele estar entre los 4 y 6 nm en el caso del Fe y el Co debido a que sus constantes de anisotropía cristalina son similares ($K_{\text{Co}} = 4.8 \cdot 10^6 \text{ erg cm}^{-3}$ y $K_{\text{Fe}} = 4.5 \cdot 10^5 \text{ erg cm}^{-3}$). Por el contrario, la constante de anisotropía de las nanopartículas de magnetita ($K = -1.35 \cdot 10^5 \text{ erg cm}^{-3}$) es bastante menor que las anteriores, lo que da lugar a un aumento del tamaño límite para el comportamiento superparamagnético a 298 K que este entre los 10 y 12 nm (tabla 6.2.1).

Las muestras de sepiolita con hierro se prepararon a partir de tres sales distintas (nitrato, cloruro y sulfato) para estudiar su influencia en la naturaleza de las partículas obtenidas, así como en su tamaño, tal y como se vio en el capítulo 5. Las variaciones obtenidas en la composición y el tamaño de las nanopartículas darán lugar a materiales con distintas respuestas magnéticas. De este modo se realizó una caracterización magnética de las muestras de hierro metálico y de sus óxidos en sepiolita, clasificándolas a partir de sus condiciones de preparación (tabla 6.2.6).

Nombre de las muestras	Contenido de metal en peso	Condiciones de lixiviación		Tª de reducción(°C)	Fase magnética
		pH ₀	pH _f		
SFe1N400	15	2	8	400	Fe ₃ O ₄
SFe1N500	15	2	8	500	Fe ₃ O ₄
SFe2Nredox	47	2	8	redcal	γ-Fe ₂ O ₃
SFe1Cl450	15	0	8	450	Fe ₃ O ₄ α-Fe
SFe1Cl550	15	0	8	550	α-Fe
SFe1Clredox	15	0	8	550 calcinada 240	γ-Fe ₂ O ₃ α-Fe
SFe1S	15	2	8		γ-Fe ₂ O ₃
SFe2S	47	2	8		γ-Fe ₂ O ₃
SFe ₅₀ Co ₅₀	15	0	9	600	FeCo

Tabla 6.2.6 Condiciones de preparación de la muestra de sepiolita con hierro.

Como ya se ha dicho anteriormente, las condiciones de preparación de las muestras determinan el tamaño y la localización de las nanopartículas. En el caso de las muestras SFe1N400 y SFe1N500, como la lixiviación ácida es “moderada”, se obtienen, mayoritariamente, nanopartículas de Fe₃O₄ sobre la superficie de la sepiolita.

Como se vio en la figura 5.19, el difractograma de rayos X de la muestra SFe1N400 no presenta picos bien definidos de magnetita ya que quedan enmascarados con los picos correspondientes a la sepiolita, por lo que el tamaño de las partículas de magnetita debe ser muy pequeño. A esta temperatura, se podría haber formado wustita

(FeO) que es un óxido de hierro que se dismuta a Fe y Fe_3O_4 a temperatura ambiente. Sin embargo estos óxidos tampoco aparecen en el difractograma de rayos X debido a que los picos también quedarían enmascarados.

Al medir los ciclos de histéresis a temperatura ambiente y a 5 K (Fig. 6.2.28), se observa que los valores de M_s no son muy elevados ($M_s = 2.3$ y 10.7 emu/g, respectivamente), lo que indicaría una relación muy baja de Fe/ Fe_3O_4 .

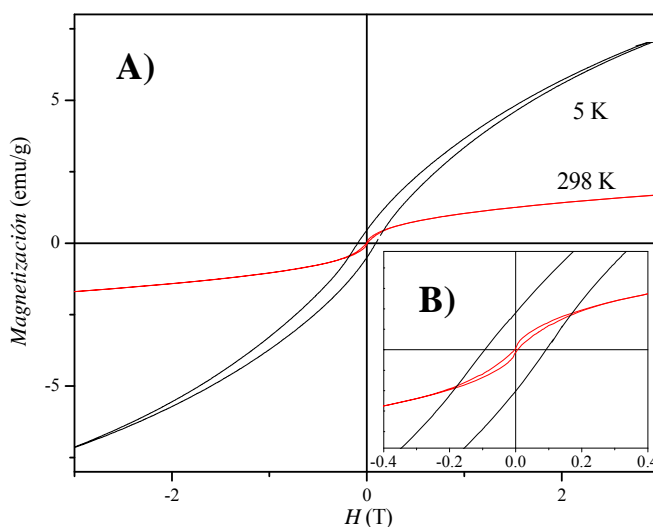


Figura 6.2.28. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Fe_3O_4 en sepiolita SFe1N400 a temperatura ambiente y a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Sin embargo, al disminuir la temperatura a 5 K, el valor de M_s y sobre todo, el de H_C (926 Oe), aumentan debido a que se bloquean nanopartículas pequeñas de Fe_3O_4 . No parece que haya interacción de canje ya que no se observa ningún desplazamiento en el ciclo de histéresis a 5 K. Por otro lado, se observa una componente paramagnética muy fuerte a 5 K, ésta puede ser debida a los cationes de hierro que se han introducido en la red de la sepiolita y a las nanopartículas de precursor no reducidas, que no se hayan bloqueado a esta temperatura. Cuando la muestra se reduce a más temperatura (SFe1N500), el precursor del metal se reduce completamente a Fe_3O_4 lo que supone un incremento del valor de M_s (5.1 y 14.6 emu/g a 298 y 5 K, respectivamente) (Fig. 6.2.29). En esta muestra tampoco se observa un desplazamiento del ciclo. Las nanopartículas de Fe_3O_4 presentan ausencia de H_C a temperatura ambiente, lo que indica un comportamiento superparamagnético, lo cual está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer (apartado 5.3.3).

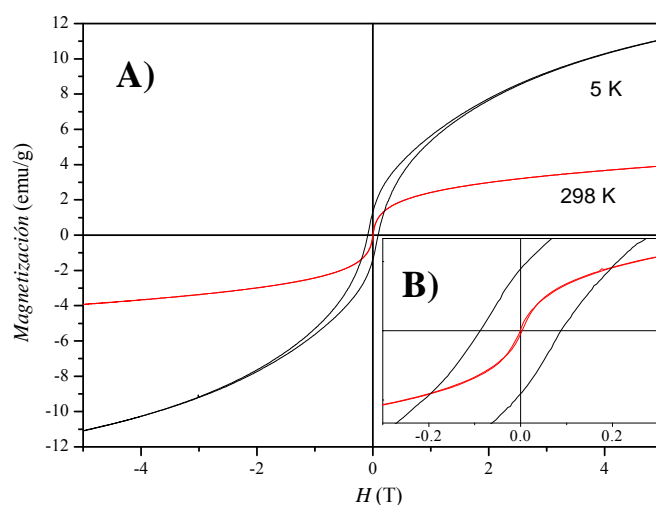


Figura 6.2.29. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Fe_3O_4 en sepiolita SFe1N500 a temperatura ambiente y a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Para conseguir el recubrimiento de la fibra de sepiolita y aumentar así su magnetización de saturación, se preparó una muestra con un contenido en Fe del 47% en peso (SFe2Nredox). Esta muestra se redujo a 500 °C en atmósfera de 10% H_2 / 90% Ar para obtener las nanopartículas de Fe_3O_4 , y se calcinó a 240 °C, que es la temperatura de oxidación del Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (fase metaestable). En la figura 6.2.30 se muestran los ciclos obtenidos a temperatura ambiente y 5 K.

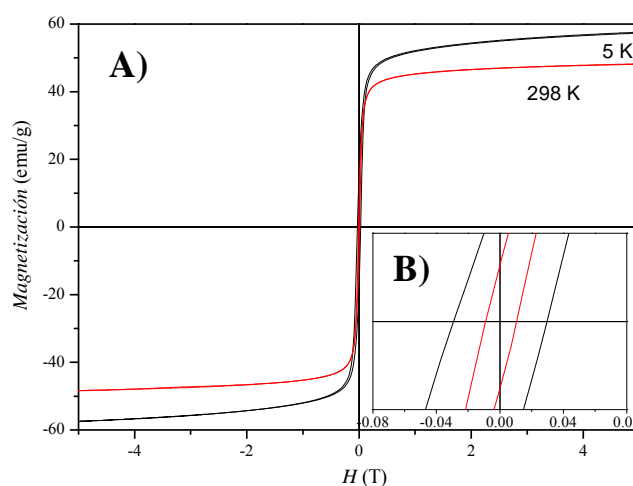


Figura 6.2.30. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en sepiolita SFe2Nredox a temperatura ambiente y a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Como cabía esperar, el valor de M_s aumenta considerablemente con respecto a las muestras anteriores que tienen un 15% en peso de Fe y un tamaño de partícula

menor. Esto explicaría el aumento del H_C a temperatura ambiente (99 Oe), donde la mayoría de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se encuentran bloqueadas, y su disminución a baja temperatura (293 Oe). Al crecer el tamaño de las nanopartículas, resulta más difícil invertir los momentos magnéticos.

Las muestras preparadas a partir de la sal de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se sometieron a un grado mayor de lixiviación ácida, por lo que, tal y como se vio en el capítulo 5, la mayoría de las nanopartículas de Fe, Fe_3O_4 o $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, obtenidas variando el tratamiento de reducción, se encontrarán en el interior de la sepiolita. Al estar confinadas en el interior de la matriz, el tamaño de partícula será más pequeño que en los casos anteriores.

En el caso de la muestra SFe1Cl450, el difractograma de la figura 5.19 se observó la presencia de nanopartículas de Fe_3O_4 y de unos pequeños picos de difracción que podrían ser atribuidos a la fase α del Fe. Al tener una mezcla de las dos fases, siendo la de Fe_3O_4 mayoritaria, el valor de M_s aumenta con respecto a las muestras obtenidas mediante una lixiviación moderada, debido a la contribución de las nanopartículas de Fe metálico como se observa en la figura 6.2.31.

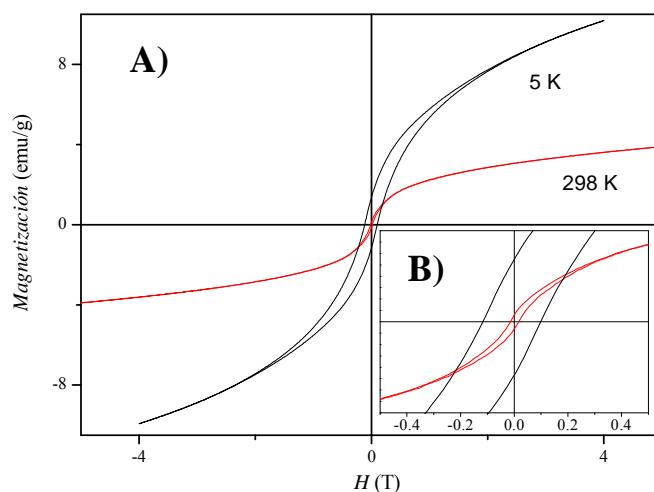


Figura 6.2.31. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Fe_3O_4 y Fe en sepiolita SFe1Cl450 a temperatura ambiente y a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

La presencia de Fe metálico en la muestra produce el aumento del valor de M_s a temperatura ambiente (5.1 emu/g) y del H_C (163 Oe) con respecto a la muestra SFe1N400, ya que el tamaño de las nanopartículas es menor en este caso y por lo tanto,

los valores de M_s y de H_C deberían ser menores si solo contribuyeran las nanopartículas de Fe_3O_4 . Por otro lado, a 5 K se observa un desplazamiento del ciclo de histéresis ($H_E = 92.6$ Oe) lo que podría ser debido a que estas pequeñas nanopartículas de Fe se oxidaran superficialmente

Al elevar la temperatura de reducción (SFe1Cl550), aparecen claramente los picos de difracción del Fe y de Fe_3O_4 en una menor proporción (Fig. 5.19). Como se ha explicado anteriormente, las fibras de sepiolita tendrían nanopartículas de α -Fe en su interior y de Fe_3O_4 sobre su superficie, como resultado de la oxidación de las partículas de Fe. Como en los casos anteriores, al elevar la temperatura de reducción, la mayor parte del precursor se reduce a la fase alfa del hierro lo que da lugar a un aumento del valor de M_s (10.7 y 22.7 emu/g a 298 y 5 K, respectivamente) con respecto a la muestra reducida a 450 °C como se puede ver en la figura 6.2.32.

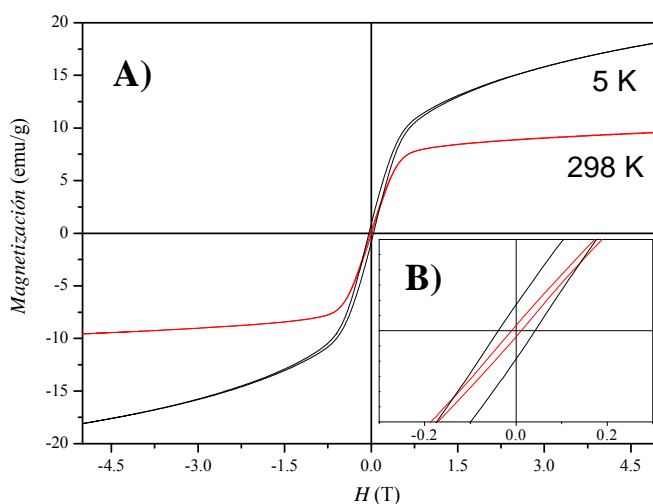


Figura 6.2.32 Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Fe y Fe_3O_4 en sepiolita SFe1Cl550 a temperatura ambiente y a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Los valores de H_C se reducen con respecto a la muestra SFe1Cl450. Esta reducción, sobre todo a baja temperatura, se explica debido a que en este caso hay una fase mayoritaria de nanopartículas de Fe (80%). El valor obtenido de H_C (407 Oe) a 5 K indica que las nanopartículas de Fe están alineadas con el campo mayoritariamente. A partir de la siguiente ecuación (6.8) se pueden calcular los valores del campo coercitivo para sistemas de partículas con sus ejes de fácil imanación alineados con respecto al campo aplicado ($a = 1$, $H_C = 560$ Oe) y alineados al azar ($a = 0.48$, $H_C = 268$ Oe),

considerando una rotación coherente y en ausencia de partículas interaccionantes. La expresión del campo viene dada por:

$$H_C = a \left(\frac{2 \cdot k}{M_s} \right) \quad (6.8)$$

donde k es la constante de anisotropía y M_s la imanación de saturación. Estas nanopartículas de Fe deben de estar protegidas por la matriz de la sepiolita ya que no se observa ningún desplazamiento del ciclo de histéresis. Esto esta de acuerdo con el hecho de que cuando se calcina a 240 °C esta muestra, se sigue observando el pico de difracción del Fe metálico y un pequeño pico de γ -Fe₂O₃, producido por la oxidación de las nanopartículas de Fe₃O₄ de la superficie de las fibras (*Fig. 5.19*).

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer (apartado 5.3.3), donde se observaron dos componentes, una mayoritaria debido a las nanopartículas de Fe y otra debida a las nanopartículas de Fe₃O₄ (entorno al 20%).

Para comprobar si aparece una capa de óxido de hierro recubriendo la superficie de las nanopartículas de Fe, se midieron los ciclos de histéresis de la muestra calcinada a 240 °C, SFe1Clredox (*Fig. 6.2.33*). A partir del ciclo obtenido a temperatura ambiente, se puede observar que el valor de M_s disminuye ligeramente ($M_s = 8.8$ emu/g) y el valor de H_C aumenta (159 Oe), probablemente debido a la oxidación de las nanopartículas de Fe₃O₄ a γ -Fe₂O₃ y a que las nanopartículas pueden haber crecido al calentarlas con respecto a la muestra SFe1Cl550.

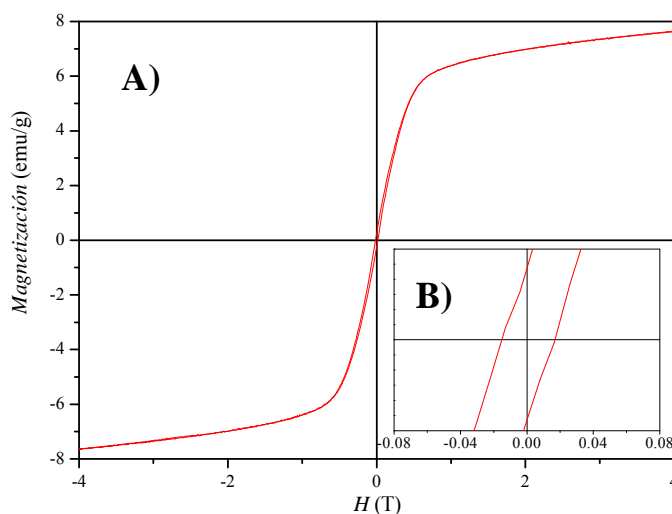


Figura 6.2.33. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Fe y γ -Fe₂O₃ en sepiolita SFe1Clredox a temperatura ambiente (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Esta muestra no presenta un desplazamiento del ciclo apreciable por lo que las nanopartículas de hierro metálicos no deben estar recubiertos por una capa de óxido. Para intentar observar este desplazamiento se midió el ciclo a baja temperatura (Fig. 6.2.34). Al bajar la temperatura se observa el mismo comportamiento que a temperatura ambiente, el valor de M_s disminuye ligeramente y el valor de H_C aumenta. También se observa un ligero desplazamiento del ciclo producido por una interacción muy débil, probablemente debida a las partículas más externas.

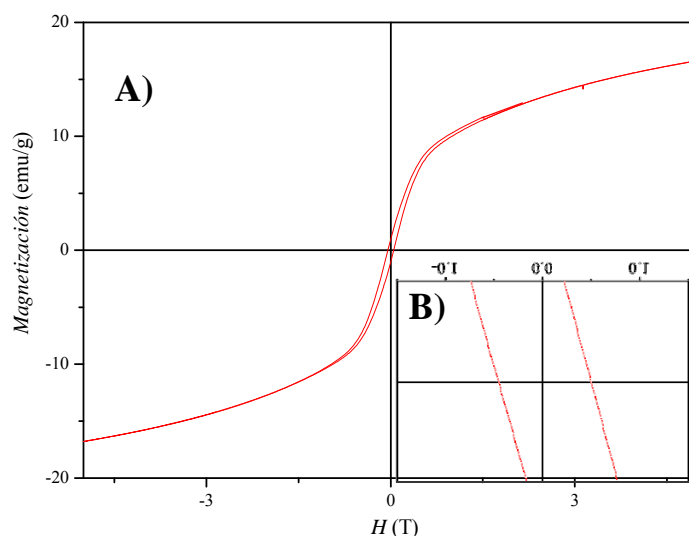


Figura 6.2.34. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de Fe y $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en sepiolita SFe1Clredo \times a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

A partir de la sal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ se obtuvieron, mediante una lixiviación ácida débil, nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ depositadas en las fibras de la sepiolita con una concentración del 15 % y del 47 % en peso de Fe (SFe1S y SFe2S, respectivamente). En la figura 6.2.35 (A) se observa que el valor de M_s de la muestra SFe1S aumenta con respecto a la muestra SFe1N tratada en las mismas condiciones de lixiviación. Esto se debe a que el tamaño de partícula en la muestra SFe1S es mayor. Esto explica también el aumento del H_C a temperatura ambiente. Sin embargo, la muestra SFe1N presenta un valor de H_C más elevado a 5 K debido a la contribución de las nanopartículas de Fe_3O_4 que se bloquean. Al aumentar el contenido de hierro en sepiolita (47% en peso, SFe2S), se incrementa el valor de M_s con respecto a la muestra SFe1S pero es mucho menor que el de SFe2N (47% en peso), donde se obtenían las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ por la oxidación de la magnetita. Esto se debe a que en el caso de la muestra de SFe2N

probablemente, haya una pequeña contribución de nanopartículas de Fe_3O_4 o incluso, nanopartículas de Fe que se encuentran embebidas en la matriz y, por lo tanto, protegidas de la oxidación o por que haya nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que no se hayan bloqueado a esta temperatura en la muestra de SFe2S (Fig. 6.2.35 (C)).

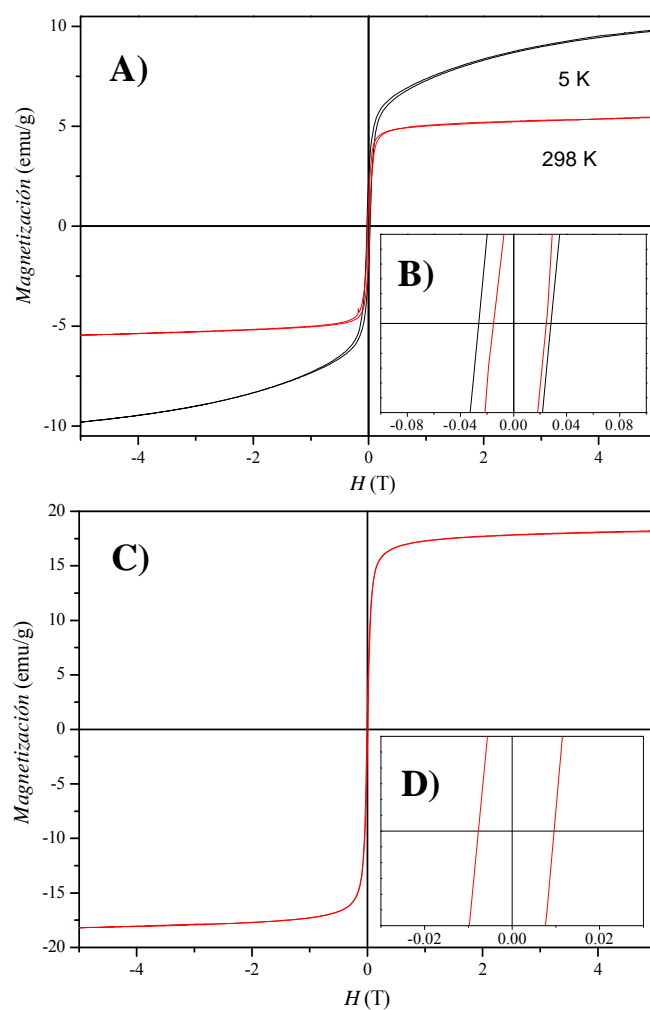


Figura 6.2.35. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en sepiolita SFe1S a temperatura ambiente y a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B). Ciclo de histéresis de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en sepiolita SFe2S a temperatura ambiente (C). Detalle del desplazamiento del ciclo de histéresis (D).

En la tabla 6.2.7 se muestran los cambios en los valores de M_s , H_C y H_E en función de la sal empleada y el tratamiento seguido.

Nombre de las muestras	Ciclo de Histéresis	Ms (emu/g)	H _C (Oe)	H _E (Oe)
SFe1N400	298	2.3	46	11.8
	5	10.7	926	7.6
SFe1N500	298	5.1	19.6	8.7
	5	14.6	8916	6.6
SFe2Nredox	298	49.6	99	9.5
	5	60.8	293	2.5
SFe1Cl450	298	5.1	163	1.5
	5	13.6	1077	92.6
SFe1Cl550	298	10.7	115	4.5
	5	22.7	407	9.2
SFe1Clredox	298	8.8	159	9.6
	5	20.9	477	20.5
SFe1S	298	5.9	198	49.9
	5	11.2	270	11.1
SFe2S	298	18.7	87	9.6

Tabla 6.2.7. Valores obtenidos de Ms, H_C y H_E en las muestras de sepiolita con hierro.

6.2.1.1.4. Nanopartículas metálicas de FeCo

Por último, se prepararon nanopartículas de FeCo en las fibras de sepiolita a partir de las sales FeCl₃·6H₂O y CoCl₂·6H₂O. Los nanocristales de FeCo tienen un momento magnético superior que el de los estudiados hasta ahora (Ms= 240 emu/g) lo que las hace muy interesantes para desarrollar nuevos materiales que puedan sustituir a los materiales tradicionales basados en partículas de magnetita²⁹. La aleación FeCo tiene una estructura cúbica centrada en el cuerpo⁵⁴. Esta fase está favorecida con respecto a la fase fcc debido a que se requiere menor energía para concentraciones de Co de hasta el 70%.

La figura 6.2.36 muestra el patrón de difracción de rayos X de la muestra $\text{SFe}_{50}\text{Co}_{50}$ reducida a dos temperaturas distintas 550 y 600 °C. Aparecen los picos correspondientes a la sepiolita hidratada y anhidra, y además, dos picos que varían en intensidad debido al crecimiento de las nanopartículas con el tratamiento térmico. Estos picos corresponden a los de Fe con una estructura bcc desplazados hacia mayores ángulos. Estos desplazamientos se asocian a la formación de una solución sólida desordenada de FeCo con una estructura bcc⁵⁵.

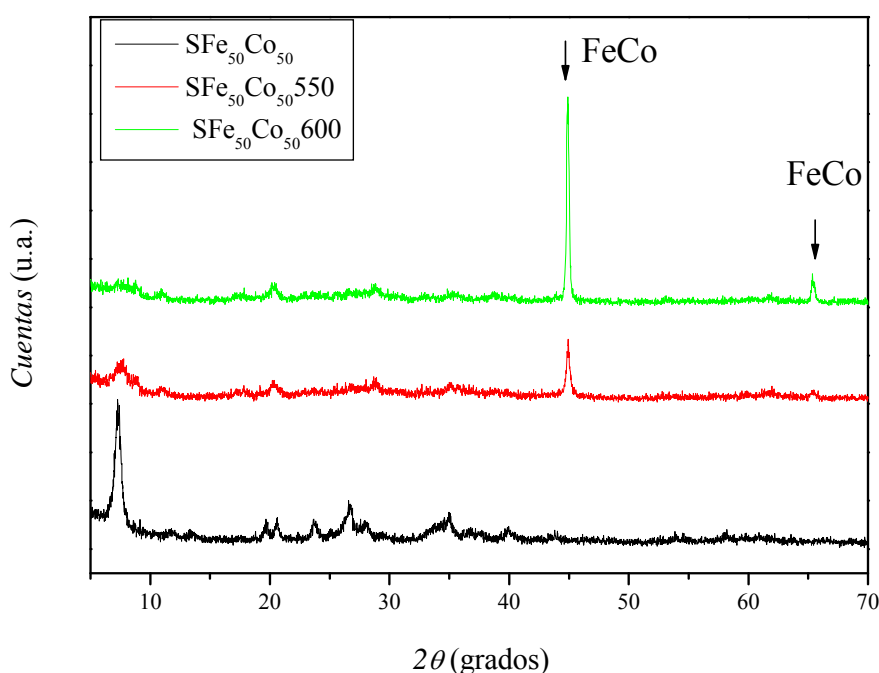


Figura 6.2.36. Difractogramas de rayos-X de la muestra $\text{SFe}_{50}\text{Co}_{50}$ sin reducir y reducida en atmósfera de 90%Ar/10% H_2 a 550 °C y a 600 °C, durante 2 horas.

Se seleccionó la muestra de $\text{SFe}_{50}\text{Co}_{50}$ reducida a 600 °C para su caracterización magnética debido a que a esta temperatura, la matriz de sepiolita ha plegado completamente su estructura protegiendo a las nanopartículas formadas en su interior.

Se midieron los ciclos de histéresis de la muestra $\text{SFe}_{50}\text{Co}_{50}$ a 5 K, 77 K y a temperatura ambiente (Fig. 6.2.37).

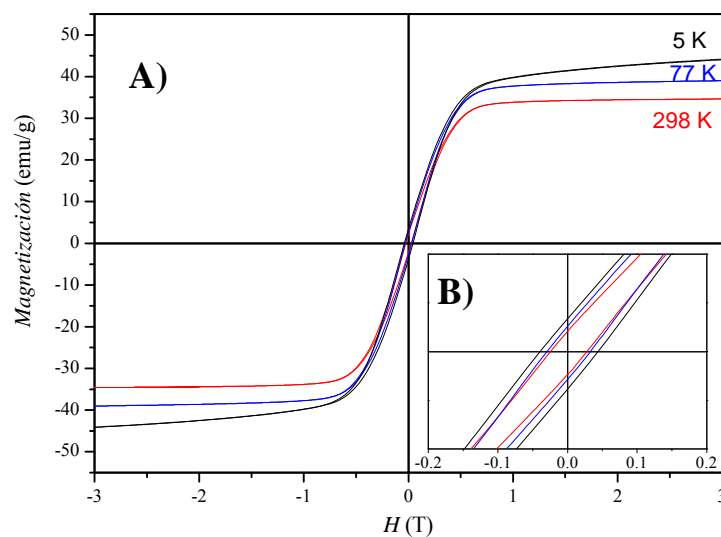


Figura 6.2.37. Ciclo de histéresis de las nanopartículas de FeCo en sepiolita $SFe_{50}Co_{50}$ reducida a 600 °C a temperatura ambiente, a 77 K y a 5 K (A). Detalle de los desplazamientos de los ciclos de histéresis (B).

Como se observa en la figura anterior, la muestra $SFe_{50}Co_{50}$ presenta los valores más alto de M_s vistos hasta ahora para el mismo porcentaje en peso de metal en sepiolita (15%). También presenta unos elevados valores del H_C aunque inferiores a los obtenidos con las nanopartículas de Co en la sepiolita debido, probablemente, a la interacción de intercambio que se produce en la superficie de las nanopartículas de Co con la capa de óxido.

En la tabla 6.2.7 se muestran los cambios en los valores de M_s , H_C y H_E en función de la sal empleada y el tratamiento seguido.

Nombre de las muestras	Ciclo de Histéresis	M_s (emu/g)	H_C (Oe)	H_E (Oe)
$SFe_{50}Co_{50}$	298	35.060	263.145	17.503
	77	41.177	316.848	15.424
	5	49.385	415.246	24.086

Tabla 6.2.7. Valores obtenidos de M_s , H_C y H_E en las muestras de sepiolita con hierro.

6.2.1.2 Curvas ZFC-FC

De la medida de la magnetización obtenida a partir de una muestra previamente enfriada a 5 K en presencia ($H=100$ Oe, *Field Cooling*) y ausencia de campo ($H=0$ Oe, *Zero Field Cooling*), es posible obtener información sobre la distribución de las barreras de energía del sistema. Para cada partícula, la barrera de energía depende de su anisotropía y de su volumen. Una partícula permanecerá bloqueada si la energía térmica $k_B T$ no es suficiente para superar la barrera de energía. De manera que al calentar la muestra desde una temperatura inicial de 5 K, donde los momentos magnéticos se encuentran congelados y, orientados si se ha enfriado en presencia de un campo o al azar en su ausencia, se obtienen las barreras de energía representadas como máximos en las curvas ZFC/FC. A partir de estos máximos se puede conocer la distribución del tamaño de partícula en la muestra y se puede calcular su tamaño medio en función de la temperatura de bloqueo (T_B), temperatura a la cual todos los momentos magnéticos se encuentran orientados⁵⁶:

$$KV = 25k_B T_B \quad (6.9)$$

Donde K es la constante de anisotropía del metal u óxido metálico, k_B es la constante de Boltzmann ($1.38 \cdot 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$) y V es el volumen de las partículas.

En primer lugar, se obtuvieron las curvas de ZFC/FC de las muestras de Ni sepiolita a partir de la sal de nitrato, con dos tratamientos de lixiviación distintos pH=1.5 y 0 (*Fig. 6.2.38 y 39*). Después se obtuvieron las curvas para la muestra obtenida a partir de la sal de cloruro para comparar los resultados.

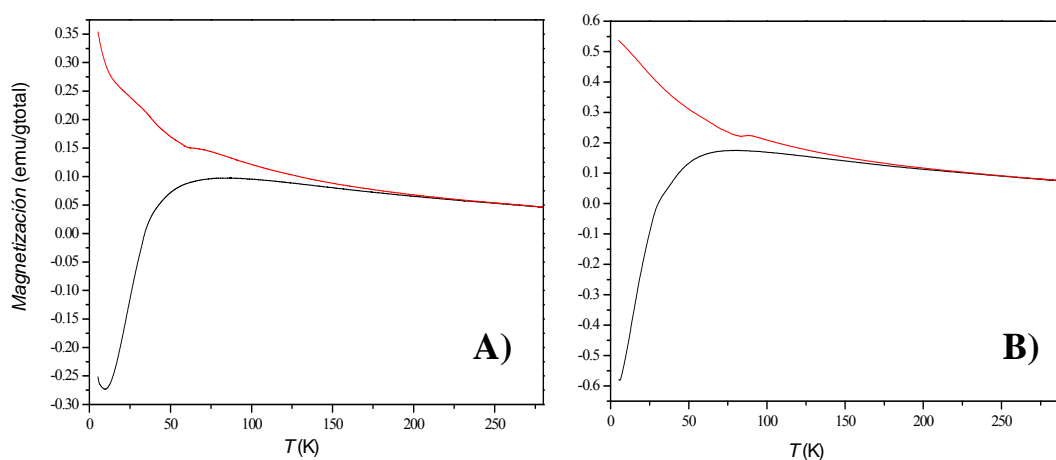


Figura 6.2.38. Medida del *Field Cooling* (FC) y del *Zero Field Cooling* (ZFC) de la muestra de *SNi2N500* (A) *SNi2N550* (B).

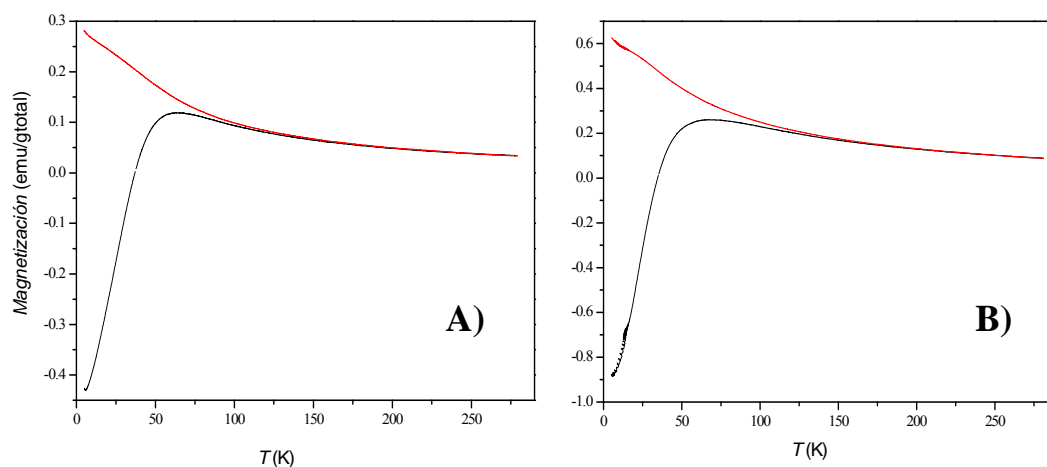


Figura 6.2.39. Medida del Field Cooling (FC) y del Zero Field Cooling (ZFC) de la muestra de SNi3N550 (A) SNi3N600 (B).

En las curvas de ZFC de las muestras SNi2N500 y SNi2N550 (Fig 6.2.38 (A) y (B)), se observa un único máximo bastante ancho lo que indica una única distribución de tamaños de partícula de entre 8 y 15 nm obtenidos a partir de la ecuación (6.10). Para calcular el tamaño medio de partícula en función de la temperatura de bloqueo se empleó como constante de anisotropía, la constante magnetocristalina debido a que las nanopartículas se encuentran dispersas en la matriz y presentan una forma esférica. En el caso del Ni se empleó un valor de $K = -0.5 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$.

Los tamaños obtenidos están de acuerdo con los medidos en las micrografías electrónicas de transmisión. Por otra parte, el máximo de la muestra SNi2N550 presenta la misma forma que la muestra SNi2N500 pero una magnetización mayor lo que indica una mayor contribución metálica como consecuencia de elevar la temperatura de reducción. Esto explicaría el aumento del valor de M_s y de H_C en los ciclos de histéresis.

En el caso de las muestras de SNi3N550 y SNi3N600 (Fig 6.2.39 (A) y (B)) las curvas del ZFC y FC se separan a una temperatura menor lo que indica que hay una distribución de barreras de energía más estrecha, y un menor tamaño de partícula. El tamaño de partícula obtenido para la muestra de SNi3N550 varía entre 5 y 11 nm mientras que la muestra SNi3N600 presenta un tamaño medio de partícula ligeramente mayor (6 y 13 nm).

En las figuras 6.2.38 y 39 se observa que las curvas correspondientes al FC y al ZFC, se unen a una temperatura menor de 200 K, indicando un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente.

La muestra SNiCl550 (Fig. 6.2.40) presenta un único máximo peor definido que en las muestras anteriores de SNi3N , con un tamaño de partícula comprendido entre 4 y 14 nm.

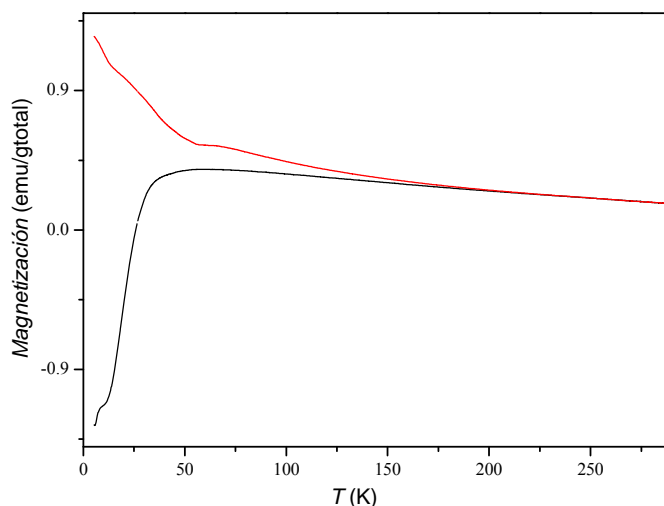


Figura 6.2.40 Medida del Field Cooling (FC) y del Zero Field Cooling (ZFC) de la muestra de SNiCl550 .

Esto está de acuerdo con el hecho de que las muestras SNi3N550 , SNi3N600 y SNi3Cl550 presenten un comportamiento muy similar en los ciclos de histéresis obtenidos.

En el caso de las muestras SCo1Cl500 y SCo1Cl550 las curvas ZFC presentan dos máximos indicando dos distribuciones del tamaño de partícula (Fig. 6.2.41). El máximo tan intenso que se observa a 5 K en la muestra de SCo1Cl500 , indica un tamaño de partícula muy pequeño que podría ser atribuido, a partir de los datos de la literatura⁵⁷, a nanopartículas de Co completamente oxidadas (<2 nm). Sin embargo, estas nanopartículas de CoO no explicarían el hecho de que el valor de M_s y sobre todo de H_C , aumenten al disminuir la temperatura. Por otro lado, si el máximo fuera debido solamente a nanopartículas de Co superparamagnética (<2 nm) no se observaría un aumento de la interacción de intercambio a 5 K. Por lo tanto, parece que la explicación más acertada sería la combinación de los dos tipos de partículas, un núcleo metálico de

Co superparamagnético y una capa de óxido⁴⁶. El tamaño de las nanopartículas ha sido calculado a partir de la ecuación (6.10) donde el valor de K para el caso del Co es de $4.5 \cdot 10^6 \text{ erg/cm}^3$.

El otro máximo que abarca un rango de temperaturas desde los 206 K hasta temperatura ambiente, puede ser atribuido a partículas de Co de mayor tamaño (de entre 3 y 4 nm) que pueden encontrarse recubiertas por una capa de óxido de distintos espesores ya que la temperatura de bloqueo del CoO varía desde los 290 K para una capa de unos 10 nm, hasta los 220 K para una capa⁴⁷ de 2 nm.

Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos en la medida de los ciclos de histéresis donde había una pequeña contribución de nanopartículas de Co de mayor tamaño con un comportamiento ferromagnéticas a temperatura ambiente. Al bajar la temperatura a 77 K aparecería la contribución de las nanopartículas de Co y el recubrimiento de CoO que se bloquease a una temperatura menor que la temperatura ambiente, dando lugar al aumento de H_E . Por último, al bajar la temperatura a 5 K tiene lugar el mayor incremento de H_E debido a la contribución de las nanopartículas de CoO menores de 2 nm y las nanopartículas superparamagnéticas de Co, que se bloquean a esta temperatura.

El máximo de la curva ZFC medida a 5 K para la muestra SCo1Cl550, casi ha desaparecido (*Fig. 6.2.41 (B)*). Este máximo disminuye en intensidad al aumentar la temperatura de reducción, lo que indica un crecimiento de las partículas de Co. Esto dará lugar a un aumento de M_s y de H_C a temperatura ambiente y a 77 K, con respecto a la muestra anterior, debido a la mayor contribución del Co metálico, lo cual parece estar de acuerdo con los ciclos de histéresis obtenidos anteriormente.

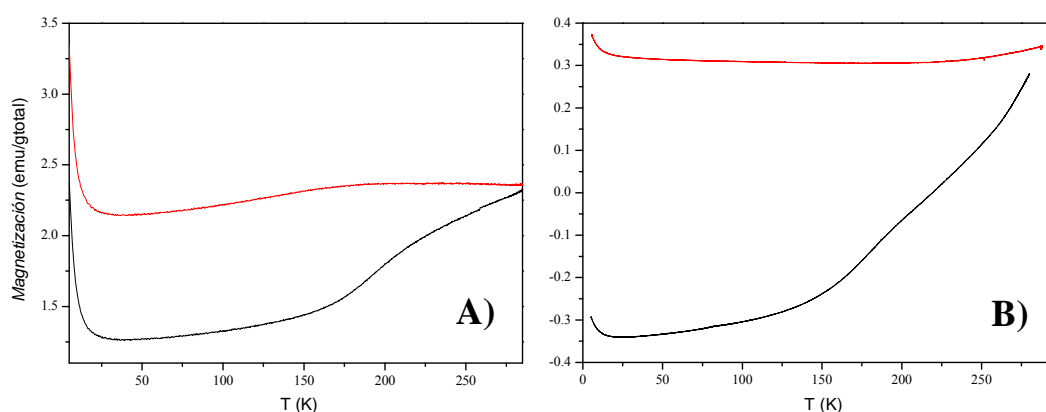


Figura 6.2.41. Medida del Field Cooling (FC) y del Zero Field Cooling (ZFC) de la muestra de SCo1Cl550 (A) SCo1Cl 550 (B).

En este caso el tamaño de las partículas es de entre 3 y 4 nm en su mayoría. Cabe destacar el hecho de que a 5 K el máximo de las curvas anteriores no se encuentra bien definido en ninguna de las dos muestras, por lo que podría esperarse que al bajar la temperatura podrían bloquearse nuevas partículas.

En la figura 6.2.42 se observan las curvas ZFC de la muestra SCo2Cl500 y SCo2Cl550.

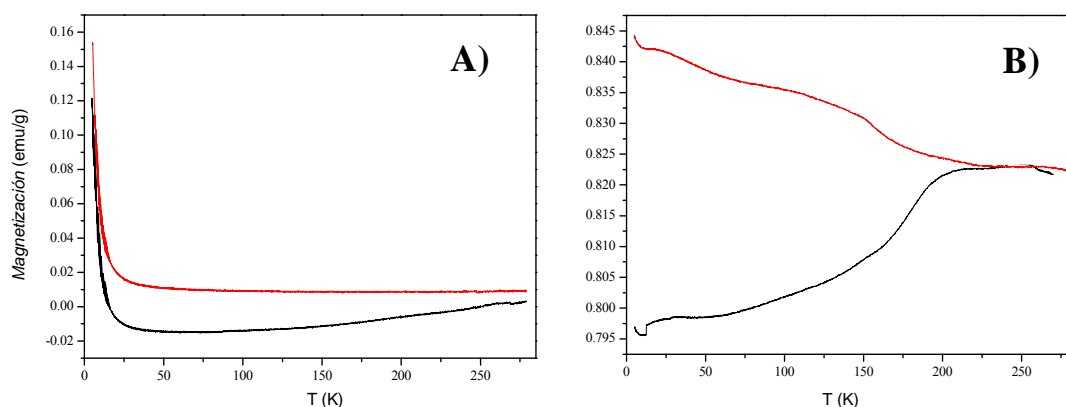


Figura 6.2.42. Medida del Field Cooling (FC) y del Zero Field Cooling (ZFC) de la muestra de SCo2Cl500 (A) SCo2Cl550 (B).

La muestra SCo2Cl500 presenta un máximo centrado en 4.7 K lo que indica que el tamaño medio de partícula es menor de 2 nm. También presenta una pequeña fracción de nanopartículas mayores de 3 nm, que están bloqueadas a temperatura ambiente. Por lo tanto, el tamaño de partícula es más pequeño y su distribución más homogénea que en el caso de la muestra SCo1Cl. Al reducir esta muestra a 550 °C, las nanopartículas de Co crecen y probablemente, se reducen las nanopartículas de CoO que quedaron sin reducir a 500 °C, aumentando el valor de M_s . Por otro lado, las nanopartículas de esta muestra también se bloquean a una temperatura menor que en las muestras anteriores, por lo que el tamaño de partícula es menor. Esto está de acuerdo con el hecho de que los valores observados de M_s aumenten al disminuir la temperatura, donde una mayor cantidad de nanopartículas de Co se encuentran en el interior de la estructura, protegidas de la oxidación por lo que disminuyen los valores de H_C y H_E con respecto a las muestras anteriores.

Las muestras de SCo1Cl600 y SCo2Cl600 reducidas a 600 °C, presentan una distribución de barreras de energía muy similares lo que indica unos tamaños de

partícula del mismo orden (Fig. 6.2.43). Sin embargo, de acuerdo con los datos obtenidos a partir de los ciclos de histéresis para estas muestras, los valores de M_s de la muestra SCo2Cl600 son mayores que los de la muestra SCo1Cl600, mientras que los valores de H_C y de H_E son mucho mayores en el caso de la muestra SCo1Cl600 (tabla 6.2.5) lo que indica una mayor interacción de intercambio con la capa de óxido. Por lo que, en el caso de la muestra SCo2Cl600, hay una mayor contribución metálica. Estas nanopartículas podrían estar protegidas de la oxidación por el plegamiento de la estructura de la sepiolita.

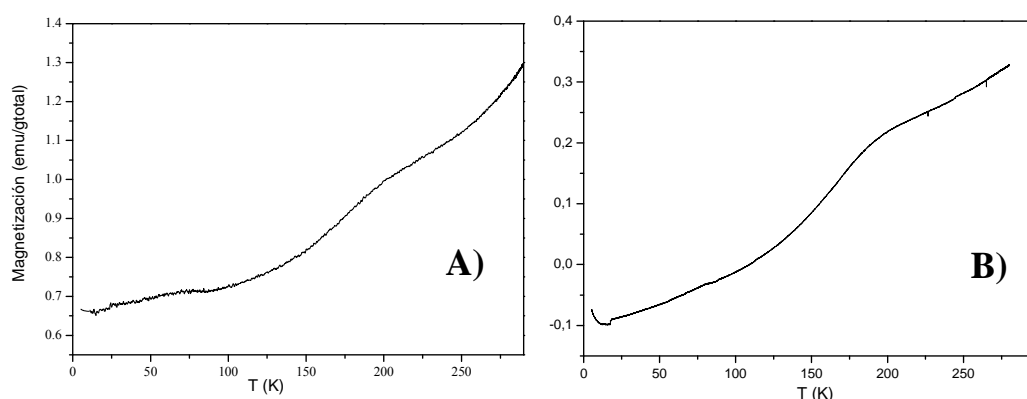


Figura 6.2.43 Medida del Field Cooling (FC) y del Zero Field Cooling (ZFC) de la muestra de SCo1Cl600 (A) SCo2Cl600 (B).

La muestra SCo1Cl600 (Fig. 6.2.43 (A)) presenta un pequeño máximo desde los 25 K hasta los 100 K que podría ser debido a la contribución de los recubrimientos de CoO. La interacción de partículas ferromagnéticas de Co con recubrimientos antiferromagnéticos de CoO ($< 2\text{nm}$) explicaría el aumento del valor de H_C con respecto a la muestra de SCo1Cl550 y de H_E con respecto a la muestra SCo2Cl600.

En el caso de las muestras de Fe en sepiolita, se seleccionaron los cuatro casos más representativos. En la muestra SFe1N500 se observa un único máximo que va desde los 44.7 K hasta temperatura ambiente, lo que indica que hay una gran distribución del tamaño de partícula desde los 6.5 nm hasta los 12 nm (Fig. 6.2.44 (A)). Para una temperatura de bloqueo de 44.7 K y a partir de la ecuación (6.10) donde el valor de la K para el caso del Fe_3O_4 es de $-1.35 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$, el tamaño de partícula de la magnetita debe de ser 6.5 nm, dando lugar a un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente. Por lo tanto, el pequeño ciclo de histéresis que se obtiene a temperatura ambiente ($H_C = 8.7 \text{ Oe}$) podría ser debido a las partículas de magnetita de

mayor tamaño. Esto está de acuerdo con los resultados obtenidos mediante espectroscopia Mössbauer, donde se observó una contribución magnética por debajo de 50 K (apartado 5.3.3).

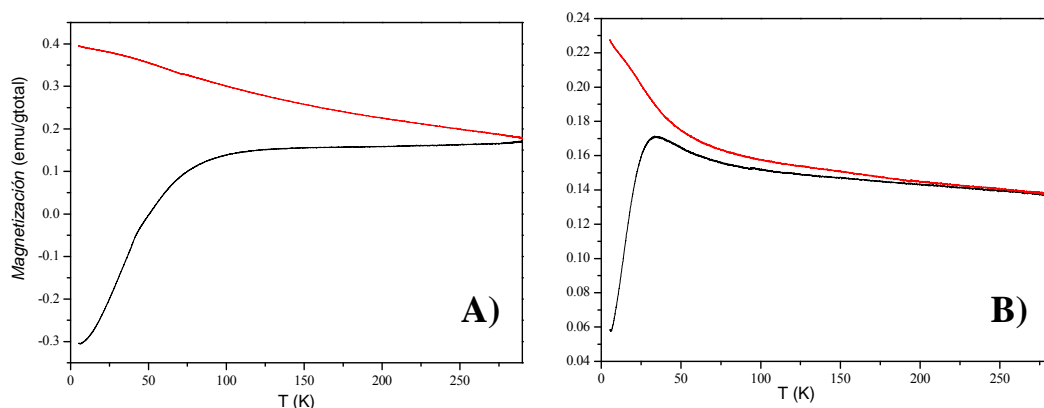


Figura 6.2.44 Medida del Field Cooling (FC) y del Zero Field Cooling (ZFC) de la muestra de SFe1N500 (A) SFe1Cl550 (B).

En el caso de la muestra SFe1Cl550, la cual presenta nanopartículas de Fe metálico en su mayoría y una pequeña proporción de nanopartículas de Fe_3O_4 , se observa un máximo bien definido entre los 20.7 K y los 74.5 K (Fig. 6.2.44 (B)), lo que significa que la distribución del tamaño de partícula es más estrecha y homogénea, con un tamaño de partícula comprendido entre 3 y 5 nm (K para el caso del Fe es de $4.8 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$). Por otro lado, existe una pequeña contribución de nanopartículas que se bloquean a una temperatura de 250 K. Estas nanopartículas podrían ser las de Fe_3O_4 que se encuentran sobre la superficie, cuyo tamaño sería, a partir de la ecuación (6.10), de unos 11 nm. Cabe destacar que el hecho de que la curva del FC aumente la magnetización al descender la temperatura, indica que no hay interacción entre las partículas de Fe.

En la figura 6.2.44 las curvas FC/ZFC no se unen por lo que la muestra no presenta un comportamiento superparamagnético a temperatura ambiente, mientras que en la muestra reducida a 550 °C sí aparece este comportamiento.

Se midieron las curvas de ZFC/FC de esta misma muestra calcinada a 240 °C (SFe1Clredox) para oxidar las nanopartículas de Fe y de Fe_3O_4 a $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (Fig. 6.2.45 (A)). Esta muestra sigue el mismo comportamiento que el de la muestra anterior. En la curva del ZFC se observa un máximo entre 22.6 K y 65 K que correspondería a la

temperatura de bloqueo de las nanopartículas de Fe de entre 3 y 5 nm, embebidas en las fibras de la sepiolita y por tanto, protegidas de la oxidación. También se observa un máximo de muy baja intensidad a 120 K que podría corresponder a las nanopartículas de Fe que hubieran crecido o a las de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ de 6 nm (K_{an} para el caso de la $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es de $-4.4 \cdot 10^5 \text{ erg/cm}^3$), obtenidas por la oxidación de las partículas de Fe o de Fe_3O_4 situadas en la superficie.

Por otro lado, se midieron las curvas del ZFC/FC de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas en la muestra SFe1S (Fig. 6.2.45 (B)). En la curva del ZFC se puede observar como no hay un máximo definido sino que, las temperaturas de bloqueo varían desde los 25 K hasta temperatura ambiente, lo que indicaría una gran distribución de tamaños de partícula de entre 5 nm y 12 nm.

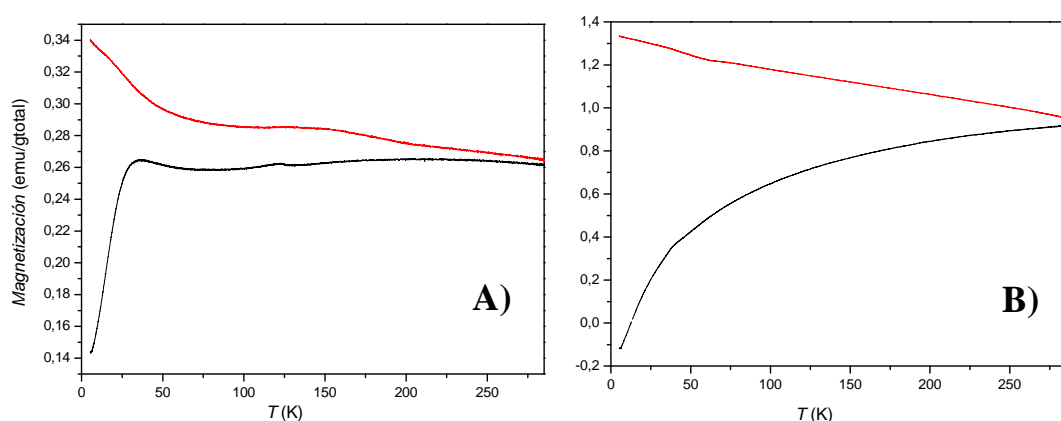


Figura 6.2.45. Medida del Field Cooling (FC) y del Zero Field Cooling (ZFC) de la muestra de SFe1Credox (A) SFe1S (B)

6.2.2. INGENIERÍA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

El empleo de una matriz de sepiolita y debido a su estructura permite obtener, nanopartículas magnéticas de Ni, Co y Fe monodispersas, con una estrecha distribución del tamaño de partícula. Asimismo es posible controlar las especies magnéticas y parámetros microestructurales de las nanopartículas en función del tratamiento al que se someten las muestras. En concreto:

1. El tamaño de las nanopartículas se puede modificar mediante la concentración inicial de metal, grado de lixiviación y la temperatura de reducción.

2. Las especies magnéticas se fijan dependiendo del precursor del catión que sustituye al Mg^{2+} de la estructura de la sepiolita, del proceso de basificación y de los tratamientos térmicos finales.
3. El grado de recubrimiento de las nanopartículas metálicas por parte de la matriz silícea, varía en función de la concentración del catión metálico, del grado de lixiviación, del proceso de basificación y de la temperatura de plegamiento de la sepiolita.

De este modo, mediante una elección planificada de las condiciones de preparación, es posible obtener una gran cantidad de nanopartículas con unas características prefijadas de tamaño, dispersión y protección frente a la oxidación.

Como ilustración de la versatilidad del método de obtención de nanopartículas magnéticas con tamaño, dispersión y composición controlada, se puede enunciar el caso del hierro. Si se somete a la sepiolita a un tratamiento de lixiviación a $\text{pH} \geq 2$ se pueden obtener nanopartículas ferro y superparamagnéticas de magnetita si se parte de nitrato o cloruro de hierro, o de maghemita en el caso de usar sulfato de hierro como precursor. Mientras que, un tratamiento ácido más fuerte permite obtener nanopartículas de menor tamaño con un comportamiento superparamagnético. En este caso, la fase de hierro presente dependerá del tratamiento térmico al que se somete la muestra, de modo que, si se reduce la muestra a una temperatura por debajo de la del plegamiento de la sepiolita, se obtienen nanopartículas de magnetita, mientras que si la temperatura es lo suficientemente elevada para producir dicho plegamiento y, por lo tanto, atrapar a las nanopartículas en su interior, se obtiene una fase mayoritaria de nanopartículas de hierro metálico. Por otro lado, variando la concentración del catión metálico en la sepiolita, se puede obtener una fase mayoritaria de hierro metálico en el interior de la estructura y un recubrimiento de óxido de hierro en su parte externa.

Por último, también es posible obtener aleaciones del tipo de FeCo este método.

6.3. PROPIEDADES BIOCIDAS DE LOS COMPUESTOS SEPIOLITA-METAL

La nanotecnología esta demostrando ser una ciencia a tener muy en cuenta en el campo de la salud. Acabamos de ver las aplicaciones magnéticas de determinados materiales como consecuencia de su tamaño nanométrico, en el campo de la medicina, pero también representa un importante avance en el campo de los biocidas⁵⁸ debido a la gran superficie específica que presentan y al bajo grado de sedimentación³⁰. En este sentido, existen numerosos estudios de la capacidad antibacterial de partículas metálicas tales como la plata, el cobre o el zinc potenciadas por su tamaño nanométrico^{59,60}. Sin embargo, debido al carácter cancerígeno que presentan al ser inhaladas estas partículas derivado de su tamaño nanométrico, se tienden a depositar en matrices inorgánicas⁶¹ de mayor tamaño para favorecer su manipulación y disminuir los riesgos de salud. Estos materiales óxido-metal presentan una elevada actividad bactericida, una baja toxicidad, estabilidad química, un largo periodo de acción y estabilidad térmica frente a los agentes bactericidas orgánicos convencionales⁶¹. Debido a su estabilidad, pueden obtenerse pinturas o plásticos con actividad bactericida⁶² a partir de las nanopartículas anteriores. Por otro lado, estas nanopartículas están siendo introducidas en el equipamiento de hospitales, lugares públicos, juguetes o incluso en utensilios de cocina y escuelas.

La actividad bactericida se suele evaluar frente a dos casos muy representativos de microorganismos como son el *Staphylococcus aureus* (Gram-positivo) y la *Escherichia coli* (Gram-negativo)⁶³⁻⁶⁷.

6.3.1. MEDIDAS DE LA ACTIVIDAD ANTIMICROBIANA*

Las muestras obtenidas con nanopartículas de Cu y Ag estables en la superficie de la sepiolita previamente tratada mediante un proceso de lixiviación ácida moderada (pH= 2), podrían presentar una gran actividad bactericida de acuerdo a lo anteriormente expuesto, por lo que se realizó un estudio de la actividad bactericida de estas

* Ensayos realizados en el centro tecnológico Gaiker

nanopartículas metálicas en sepiolita, tanto del precursor de sepiolita con cobre (antes de reducir) como de la muestra de sepiolita con nanopartículas de Cu metálico.

La medida de la eficacia como bactericida se llevó a cabo mediante dos tipos de ensayos “Antimicrobial products-Test for antimicrobial activity and efficacy” y “Shake Flash Method”.

6.3.1.1. Ensayo para medir la actividad y eficacia antimicrobial

En primer lugar, se midió la eficacia como bactericida de la muestra de sepiolita con un 15 % en peso de Cu, utilizando como referencia el “Japanese Industrial Standard JIS Z 2801:2000”. Los microorganismos empleados en el ensayo fueron la *Escherichia coli* (CECT 516) y el *Staphylococcus aureus* (CECT 239). Todos los microorganismos fueron suministrados por la Colección Española de Cultivos Tipo (CECT).

La preparación de los inóculos bacterianos ha requerido del crecimiento a partir de un cultivo fresco de 18 horas, obtenido mediante agitación de un nutriente en solución al 0.2 % (composición para un litro: 10 g de peptona, 5 g de cloruro sódico y 3 g de extracto de cordero pH = 7.0 ± 0.2). Para ello, cada microorganismo ha sido reconstituido con 2 ml de la solución nutriente al 0.2 % y después fue incubado en un incubador BINDER, con las condiciones óptimas de crecimiento (tiempo/temperatura) tal como se indica en la tabla 6.3.1. Después de obtener el cultivo fresco, se han realizado diluciones seriadas para el microorganismo con “solución de Ringer” al 0.2 % hasta alcanzar la concentración de trabajo necesaria: $2.5-10 \times 10^5$ UFC/ml.

MICROORGANISMO	MEDIO	INCUBACIÓN	
		Tiempo (h)	Temperatura (°C)
<i>Staphylococcus aureus</i>	Nutriente Agar (NA)	24	37
<i>Escherichia coli</i>	Nutriente Agar (NA)	24	37

Tabla 6.3.1. Condiciones de crecimiento de los microorganismo.

El procedimiento para determinar la actividad antimicrobiana requiere de la preparación de tubos con 9 ml de “solución Ringer” estéril, a los que se añade la sustancia de ensayo de manera que se obtenga una concentración final de 1 % de cobre. Se añade un volumen de 1 ml del inóculo (se hace por duplicado para cada una de las

sustancias de ensayo) y se someten a incubación a las temperaturas y tiempos indicadas en la tabla 6.3.1. Una vez transcurrido los tiempos de ensayo establecidos, se procede a realizar las diluciones seriadas y la siembra en placa para conocer la concentración de inóculo a “tiempo 0” y “tiempo 24 horas” mediante conteo de las células viables. Se incuban las placas en las condiciones óptimas de crecimiento para cada microorganismo en cuestión.

Como resultado del ensayo se obtuvo que tanto la muestra que contiene el precursor de Cu como la muestra que contiene las nanopartículas de Cu presentaron una excelente actividad como bactericida frente a bacterias del tipo Gram positivo y Gram negativo como son la *Escherichia coli* y el *Staphylococcus aureus*. Los datos obtenidos se presentan en la tabla 6.3.2 junto con los del Triclosan, que es el bactericida orgánico que se ha usado como referencia.

MICROORGANISMO	24h-Reducción (%)			Log Reducción		
	Cu ²⁺	Cu ⁰	Triclosan	Cu ²⁺	Cu ⁰	Triclosan
<i>Staphylococcus aureus</i>	99.99	99.99	99.99	4.70	4.70	4.31
<i>Escherichia coli</i>	99.99	99.99	99.99	4.40	4.40	4.55

Tabla 6.3.2. Efecto bactericida de las muestras.

El porcentaje de muerte celular (6.10) y de reducción logarítmica ($\log \eta$) (6.11) fue calculado mediante del conteo de células viables del inocuo control y de la muestra de ensayo a partir de las siguientes ecuaciones:

$$24h\text{-reduction (\%)} = [(A-B)/A] * 100 \quad (6.10)$$

$$\text{Log } \eta = \log A - \log B \quad (6.11)$$

Donde A es el número medio de células viables del inocuo control después de 24 horas y B es el número medio de células viables de la muestra después de 24 horas. La actividad bactericida ha sido comparada con la del Triclosan^{68,69}, agente bactericida comercial de amplio espectro. Los resultados muestran que la eficacia de la sepiolita con Cu es igual a la del Triclosan (tabla 6.3.2).

Se realizó un estudio de la lixiviación de Cu en la sepiolita para conocer la concentración de cobre que podía liberar la sepiolita en agua. Para ello, se dispersó

sepiolita de cobre a 37 °C durante 1, 5 y 24 horas, en agua ultra pura de manera que la concentración final de cobre fuera del 1 % en peso. Las suspensiones fueron filtradas y las concentraciones de cobre de las soluciones resultantes fueron analizadas cuantitativamente mediante espectrometría atómica de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES), empleando un equipo de análisis multielemental de la casa Termo Jarrell Ash, modelo IRIS ADVANTAGE. El resultado de este estudio mostró que la concentración de cobre en agua aumentó durante 1 y 5 horas de ensayo, pero decreció al cabo de 24 horas (tabla 6.3.3).

	Lixiviación 1 h (37 °C)	Lixiviación 5 h (37 °C)	Lixiviación 24 h (37 °C)
Cu (ppm)	5.55	6.33	0.19

Tabla 6.3.3. Estudio de la lixiviación de Cu en agua.

El valor del pH de la muestra en agua después de cada estudio fue de ~10. El decrecimiento de la concentración de cobre en la solución puede ser debido a la precipitación de $\text{Cu}(\text{OH})_2$ durante el tiempo de ensayo a este valor del pH. En alguno de los casos, la concentración de cobre lixiviada es suficientemente alta para asegurar una excelente actividad bactericida⁷⁰. Por lo tanto, es el catión Cu^{2+} el que muestra la actividad antibacteriana^{64,71}.

6.3.1.2. Método de agitación rápida (“Shake Flash Method”)

El ensayo de las muestras de sepiolita con un 15 % en peso de Cu y Ag se realizó siguiendo la norma ASTM E 2149-01. Los microorganismos empleados en el ensayo fueron los mismos que en el caso anterior, la *Escherichia coli* y el *Staphylococcus aureus*.

El ensayo consiste en la medida de la reducción de la concentración de bacterias en función del tiempo de agitación, después de añadir un 0.01 y un 0.5 % en peso de Cu y Ag sobre los cultivos. El porcentaje de reducción fue calculado mediante del conteo del número de bacterias que hay antes de agitar (B) y después de cada tiempo de agitación (A) según la ecuación 6.12.

$$\text{Reduction (\%)} = [(A-B)/A] * 100 \quad (6.12)$$

Los resultados obtenidos para la *Escherichia coli* y el *Staphylococcus aureus* se muestran en las tablas 6.3.4 y 6.3.5, respectivamente.

	Dosificación (% peso)	Reducción (%)			Log Reducción		
		24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
Cu	0.01	<1	<1	80,46	0	0	1
	0.5	<1	<1	98,60	0	0	2
Ag	0.01	<1	<1	<1	0	0	0
	0.5	<1	<1	99,33	0	0	2-3

Tabla 6.3.4. Efecto bactericida de las muestras de sepiolita con un 15 % en peso de Cu y Ag obtenido para la *Escherichia coli*.

	Dosificación (% peso)	Reducción (%)			Log Reducción		
		24 h	48 h	72 h	24 h	48 h	72 h
Cu	0.01	<1	<1	<1	0	0	0
	0.5	<1	<1	86,00	0	0	1
Ag	0.01	<1	<1	90,60	0	0	1
	0.5	<1	<1	99,78	0	0	3

Tabla 6.3.5. Efecto bactericida de las muestras de sepiolita con un 15 % en peso de Cu y Ag obtenido para el *Staphylococcus aureus*.

El ensayo realizado sobre *Escherichia coli* con un contenido en peso de 0.01 % de cobre muestra una elevada actividad al cabo de 72 h de agitación, mientras que el mismo contenido en plata no muestra actividad bactericida. Es necesario aumentar la concentración hasta el 0.5 %. Sin embargo, en el caso del *Staphylococcus aureus* la muestra de sepiolita de plata presenta mayor actividad que la de cobre al cabo de 72 h de agitación, el cual no presenta actividad bactericida para una concentración del 0.01 % en peso.

Por lo tanto, a la vista de los resultados anteriores, puede deducirse que es necesario aumentar el tiempo de reacción de las muestras al disminuir la concentración. Por otro lado, la elevada efectividad de las muestras de Sepiolita con Cu o Ag puede ser

debida a la combinación del efecto del Cu disperso a lo largo de las fibras y a la gran superficie específica de la sepiolita. De este modo, la actividad del metal depende de la superficie que queda libre en la sepiolita para liberar los iones, por lo que el papel de la sepiolita evitando los procesos de aglomeración de las nanopartículas es crucial.

A la vista de los resultados anteriores se puede deducir que las nanopartículas de plata y cobre en la sepiolita pueden ser utilizados como bactericidas frente a organismos del tipo del *Staphylococcus aureus* y la *Escherichia coli*.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ G. Mie, *Ann. Phys.* **1908**, 25, 377.
- ² U. Kreigbig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer: Berlin, **1995**.
- ³ U. Kreibig and C.V. Fragstein; *Z. Physik* **1969**, 224, 308.
- ⁴ F.W. Reynolds and G.R. Stilwell; *Phys. Rev.* **1952**, 88, 418.
- ⁵ U. Kreigbig, M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer: Berlin, **1995**.
- ⁶ G.C. Papavassiliou, *Prog. Solid State Chem.*, **1980**, 12, 185.
- ⁷ M. Kerker, *The Scattering of Light and Other Electromagnetic Radiation*; Academic Press: New York, **1983**.
- ⁸ C.F. Bohren, D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley: New York. **1969**.
- ⁹ L.J. Kepley, D.D. Sackett, C.M. Bell, T.E. Mallouk, *Thin Solid Films* **1992**, 208, 132.
- ¹⁰ H.E. Katz, M.L. Schilling, *Chem. Matter.* **1993**, 5, 1162.
- ¹¹ G. Chumanov, K. Sokolov, B.W. Gregory, T.M. Cotton, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 9466-9471.
- ¹² G.R. Freeman, K.C. Grabar, K.J. Allison, R.M. Bright, J.A. Davis, A.P. Guthrie, M.B. Hommer, M.A. Jackson, P.C. Smith, D.G. Walter, M.J. Natan, *Science* **1995**, 267, 1629-1632.
- ¹³ D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys. (Leipzig)* **1935**, 24, 636.
- ¹⁴ G. Kortüm, *Reflectance Spectroscopy*, Ch. IV, pp. 103-163 (J.E. Lohr, Transl). Springer-Verlag, Berlin **1969**.
- ¹⁵ S. Link and M.A. El-Sayed; *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 8410-8426.
- ¹⁶ F. Gervais in: E.D. Palik (Ed.) *Handbook of Optical Properties of Solids*, vol 2, Academic Press Inc., San Diego **1991**, p. 761.
- ¹⁷ D.W. Lynch and W.R. Hunter, in: E.D. Palik (Ed.), *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, Orlando **1985**, pp. 350.

- ¹⁸ P.B. Johnson and R.W. Christy; *Phys. Rev. B* **1972**, 6, 4370.
- ¹⁹ C. Pecharromán and J.E. Iglesias; *Appl. Spectrosc.* **1996**, 50, 1553-1562.
- ²⁰ A. Esteban-Cubillo, C. Díaz, A. Fernández, L.A. Díaz, C. Pecharromán, R. Torrecillas, J.S. Moya. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2006**, 26, 1-7.
- ²¹ F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim, N.L.V. Carreño, E. Longo, E.R. Leite, R. Muccillo, *Appl. Phys. A* **2003**, 76, 621-623.
- ²² F.C. Fonseca, G.F. Goya, R.F. Jardim, R. Muccillo, N.L.V. Carreño, E. Longo, E.R. Leite, *Phys. Rev. B* **2002**, 66, 104406
- ²³ B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, California, **1972**.
- ²⁴ J. Eisenmenger, I.K. Schuller, *Nature Materials* **2003**, 2, 437-438.
- ²⁵ D. Givord, V. Skumryev, J. Nogués, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 294, 111-116.
- ²⁶ Q.A. Pankhurst, A.J. Connolly, S.K. Jones, J. Dobson 2003, *J. Phys.D: Appl. Phys.* **2003**, R167.
- ²⁷ P. Tartaj, M. Puerto-Morales, S. Ventimillas-Verdaguer, T. González-Carreño and C.J. Serna, *Handbook of Magnetic Materials*, edited by K.H.J. Buschow, **2006**, Vol. 16, 403-482.
- ²⁸ P. Tartaj, M. Puerto-Morales, S. Ventimillas-Verdaguer, T. González-Carreño and C.J. Serna, *J. Phys. D: appl. Phys.* **2003**, 36, R182-R197.
- ²⁹ A. Hütten et al, *J. Biotech.* **2004**, 112, 47-63.
- ³⁰ D. Portet, B. Denizot, E. Rump, J.J. Lejeune and P. Jallet, *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 238, 37.
- ³¹ O. Bomati-Miguel, Y. Leconte, M.P. Morales, N. Herlin-Boime, S. Veintemillas-Verdaguer, *J. Magnetism and Magnetic Materials* **2005**, 290-291, 272-275.
- ³² P. Tartaj, T. Gonzalez-Carreño, O. Bomati-Miguel, and C. J. Serna, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 094401, 1-8.
- ³³ M. Chen, S. Yamamuro, D. Farrell, and S.A. Majetich, *J. Appl. Phys.* **2003**, 93, 10, 7551-7553.

- ³⁴ H.J. Weinmann, W. Ebert, B. Misselwitz, H. Schmitt-Willich, *Eur. J. Radiol.* **2003**, 49, 33.
- ³⁵ M. Safarikova and I. Safarik, *J. Magn. Magn. Mater.* **1999**, 194, 108.
- ³⁶ W. Weitschies, R. Kötz, T. Bunte and L. Trahms, *Pharm. Pharmacol. Lett.* **1997**, 7, 5.
- ³⁷ T. Rheinländer, R. Kötz, W. Weitschies and W. Semmler, *J. Magn. Magn. Mater.* **2000**, 219, 219.
- ³⁸ S.W. Charles and J. Popplewell, *Properties and applications of magnetic liquids Hand Book of Magnetic Materials* vol 2, ed K H J Buschow, **1986**, 153.
- ³⁹ A.E. Merbach and E. Tóth, *The Chemistry of Contrast Agents in Medical Magnetic Resonance Imaging*. Chichester, UK, ed. Wiley, 2001.
- ⁴⁰ Y. Lalatonne, J. Richardi, M.P. Pileni, *Nature Mater.* **2004**, 3, 126.
- ⁴¹ J. Nogués, I.K. Schuller, *J. Mag. and Mag. Mat.* **1999**, 192, 203-232.
- ⁴² X. Lin, A.S. Murthy, G.C. Hadjipanayis, C. Swann, S.I. Shah, *J. Appl. Physic*, 1994, 76, 6543-6545.
- ⁴³ B.I. Min, T. Oguchi, A.J. Freeman, *Phys. Rew. B* **1986**, 33, 7852-7854.
- ⁴⁴ D. P. Dinenga, M.G. Bawendi, *Angew. Chem. Int. Ed.* 38, **1999**, 1788-1791.
- ⁴⁵ V.F. Puentes, K.M. Krishnan, A.P. Alivisatos, *Science*, **2001**, 291, 2115-2117.
- ⁴⁶ V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, G. Hadjipanayis, D. Givord, J. Nogués, *Nature* **2003**, 423, 850-853.
- ⁴⁷ Y.J. Tang, D.J. Smith, B.L. Zink, F. Hellman, A.E. Berkowitz, *Phys. Rew. B* **2003**, 67, 054408.
- ⁴⁸ T. Yamauchi, K. Shiiki, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2002**, 41, 5982-5985.
- ⁴⁹ K.D. Ghuge, G.P. Babu, *J. Catalysis*, **1995**, 151, 453-455.
- ⁵⁰ M. Gich, C. Frontera, A. Roig, J. Fontcuberta, E. Molins, N. Bellido, Ch. Simon, C. Fleta, *Nanotechnology* **2006**, 17, 687-691.
- ⁵¹ M. Gich, A. Roig, C. Frontera, E. Molins, J. Sort, M. Popovic, G. Chouteau, D. Martin y Marero, J. Nogués, *J. Appl. Phys.* **2005**, 98, 044307.

- ⁵² R.M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides. Structure Properties, Reactions, Occurrence and Uses*. VCH, Weinheim **1996**.
- ⁵³ J.P. Jakubovics, *Magnetism and Magnetic Materials*, 2nd ed., The Institute of Materials, Cambridge, **1994**.
- ⁵⁴ P. Söderlind, R. Ahuja, O. Eriksson, J.M. Wills, B. Johansson, *Phys. Rev. B* **1994**, 50, 5918.
- ⁵⁵ M. Sorescu, A. Grabias, *Intermetallics*, **2002**, 10, 317-321.
- ⁵⁶ S. Giri, S. Samanta, S. Maji, S. Ganguli, A. Bhaumik, *J. Mag. and Mag. Mat.* **2005**, 285, 296-302.
- ⁵⁷ J.B. Tracy, D.N. Weiss, D.P. Dinega, M.G. Bawendi, *Phys. Rev. B* **2005**, 72, 064404.
- ⁵⁸ I. Sondi, B. Salopek-Sondi, *J. Colloid and interface Sci.* **2004**, 275, 177-182.
- ⁵⁹ H. Horiguchi, Sankyo Press, Tokio, **1980**, 46-59.
- ⁶⁰ A. Top, S. Ülkü, *App. Clay Sci.* **2004**, 27, 13-19.
- ⁶¹ B. Li, S. Yu, J.Y. Hwang, S. Shi, *J. Minerals Mat. Characterization Eng.* **2002**, 1, 61-68.
- ⁶² H.J. Lee, S.Y. Yeo, S.H. Jeong, *J. Mat. Scien.* **2003**, 38, 2199-2204.
- ⁶³ M. Machida, K. Norimoto, T. Kimura, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2005**, 88, 95-100.
- ⁶⁴ M.S. Xia, C.H. Hu, Z.R. Xu, *Animal Feed Science and Technology*, **2005**, 118, 307-317.
- ⁶⁵ G. Faúndez, M. Troncoso, P. Navarrete, G. Figueroa, *BMC Microbiology*, 2004, 4.
- ⁶⁶ A.L. Bisno, W.E. Dismukes, D.T. Durack, E.L. Kaplan, A.W. Karchmer, D. Kaye, S.H. Rahimtoola, M.A. Sande, J.P. Sanford, C. Watanakunakorn, W.R. Wilson, *JAMA* **1989**, 261, 1471.
- ⁶⁷ U.S. Food & Drug Administration Center for Food Safety & Applied Nutrition Foodborne Pathogenic Microorganisms and Natural Toxins Handbook:
<http://vm.cfsan.fda.gov/~MOW/chap25.html>
- ⁶⁸ C.W. Levy, A. Roujeinikovai, S. Sedelnikova, P. J. Baker, A. R. A. R. Stuitje, Slabas, D. Rice, J. B. Rafferty, *Nature*, **1999**, 398, 383-384.
- ⁶⁹ L.M. McMurray, M. Oethinger, S. B. Levy, *Nature*, **1998**, 394, 531-532.

⁷⁰ F. Burriel Martí, F. Lucena Conde, S. Arribas Jimeno, J. Hernández Méndez, *Química Analítica Cualitativa*. Ed. Paraninfo, Spain, **2000**, 484-485.

⁷¹ N. Cioffi, L.Torsi, N. Ditaranto, G. Tantillo, L. Ghibelli, L. Sabbatini, T. Bleve-Zacheo, M. D'Alessio, P. Giorgio Zambonin, E. Traversa, *Chem Mater.*, **2005**, 17, 5255-5262.

CAPÍTULO VII
CONCLUSIONES

7.1. CONCLUSIONES

En la presente investigación se ha desarrollado un método de síntesis de nanopartículas metálicas y oxídicas con una estrecha distribución del tamaño de partícula que se distingue por su alto rendimiento y escalabilidad. El estudio se ha centrado en dos sistemas con estructuras distintas.

1. Se realizó un estudio de la deposición por vía húmeda de nanopartículas de plata de una manera homogénea en varias matrices de alúmina. Las nanopartículas de plata nuclean y crecen sobre la superficie de la alúmina de modo que se pueden obtener diferentes tamaños de partícula en función de la microestructura de la fase empleada. A partir de las características estructurales de la matriz de alúmina empleada, número de centros activos y cristalinidad, se puede controlar la precipitación de la nanopartículas de plata sobre su superficie como en el caso de la α -Al₂O₃ o embebidas en su interior como en la η -Al₂O₃.
 - a. Se han obtenido nanopartículas de plata homogéneamente distribuidas con un tamaño menor de 5 nm en el caso de la fase eta debido al elevado número de centros activos como consecuencia de su baja cristalinidad.
 - b. En el caso de la fase alfa, el tamaño de las nanopartículas de plata fue de entre 10 y 20 nm.
 - c. La fase delta de la alúmina presentó las nanopartículas de plata de mayor tamaño (≥ 20 nm) debido a que las nanopartículas nuclean y crecen fuera de la superficie de la matriz.
2. Se eligió a la sepiolita como matriz para obtener nanopartículas debido a las excelentes características que presenta como es su elevada superficie específica, su bajo coste y su disponibilidad.

3. Debido a la peculiar estructura de la matriz de sepiolita y su mecanismo de plegamiento producido como resultado del proceso de deshidratación, permite obtener pequeñas nanopartículas perfectamente dispersas en las microfibras.
4. El proceso de plegamiento de la sepiolita producido por la deshidratación de la matriz y la reducción del metal, hace de la sepiolita una matriz única que permite atrapar las nanopartículas generadas in situ en el interior de la estructura. De este modo, actúa como una barrera impidiendo la difusión del oxígeno y por lo tanto evitando la oxidación de metales tan reactivos como el níquel o el hierro en la escala nanométrica.
5. El método de preparación de nanopartículas sobre la matriz de Al_2O_3 tiene fuertes limitaciones. La concentración máxima que admite la matriz es muy reducida ($\sim 1\%$) por lo que el control del tamaño de partícula así como de su homogeneidad, resulta muy complicado. En cambio, en el caso de la sepiolita, debido al método de preparación desarrollado en este trabajo, se obtiene una elevada proporción de nanopartículas con una distribución de tamaño controlada, de una manera reproducible.
6. Se han obtenido nanopartículas monodispersas metálicas y oxídicas con un tamaño menor de 10 nm. Estas nanopartículas varían su comportamiento con respecto al material en volumen, por lo que permiten desarrollar nuevas aplicaciones en función del metal u óxido sintetizado.
 - a. Las nanopartículas de oro, plata y cobre dispersas en la matriz de la sepiolita muestran una respuesta óptica debida a una resonancia de plasmón superficial que amplifica el campo incidente dando una coloración intensa al polvo.
 - b. Las nanopartículas de plata y cobre presentan una elevada actividad biocida comparable a los agentes biocidas comerciales de naturaleza orgánica y por tanto, fácilmente degradable en condiciones normales.

- c. Las nanopartículas de níquel, cobalto, hierro y los óxidos de hierro como la maghemita y la magnetita, presentan una elevada respuesta magnética como consecuencia de su tamaño, atribuida a la reducción del tamaño de partícula y a una elevada homogeneidad en su tamaño.
7. El hecho de que las nanopartículas se encuentren embebidas o depositadas en una matriz submicrónica, permite manipular con total seguridad las partículas de tamaño nanométrico que, debido a sus reducidas dimensiones, son altamente reactivas por lo que pueden causar graves problemas de salud al atravesar fácilmente las membranas celulares.
 8. La disponibilidad y capacidad que presenta la sepiolita para incorporar nanopartículas mediante un proceso fácilmente escalable, abre la posibilidad de producir a nivel industrial estas nanopartículas para diferentes aplicaciones de gran interés tecnológico, por ejemplo: Sensores de humedad, colorantes, tintas, ferrofluidos.

PUBLICACIONES
DERIVADAS DE LA MEMORIA

PUBLICACIONES DERIVADAS DE LA MEMORIA

1. A. Esteban-Cubillo, C. Díaz, A. Fernández, L. A. Díaz, C. Pecharromán, R. Torrecillas, J. S. Moya. "SILVER NANOPARTICLES SUPPORTED ON α -, η - Y δ - ALUMINA.". *J. Eu. Ceramic. Soc.*, **2006**, 26, 1-7.

2. A. Esteban-Cubillo, C. Pecharromán, E. Aguilar, J. Santarén, J. S. Moya. "ANTIBACTERIAL ACTIVITY OF COPPER MONODISPERSED NANOPARTICLES INTO SEPIOLITE". *J. Mater. Sci.*, **2006**, 41, 5208–5212.

3. C. Pecharromán, A. Esteban-Cubillo, I. Montero, E. Aguilar, J. Santarén, A. Alvarez, J. S. Moya. " MONODISPERSE AND CORROSION-RESISTANT METALLIC NANOPARTICLES EMBEDDED INTO SEPIOLITE PARTICLES FOR OPTICAL AND MAGNETIC APPLICATIONS". *J. Am. Ceram. Soc.*, **2006**, 89, [10] 3043–3049.

4. S. Mello-Castanho, A. C. da Silva, A. Esteban-Cubillo, C. Pecharromán, J. S. Moya. "VIDRIOS DE SILICATO A PARTIR DE RESIDUOS GALVÁNICOS CON ALTO CONTENIDO EN CR Y NI". *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, **2006**, 45, 52-57.

5. J. S. Moya, C. Pecharromán, A. Esteban-Cubillo. "LA SEPIOLITA, UN MINERAL ESTRATÉGICO: DESDE LAS CAMAS DE GATOS A LA NANOTECNOLOGIA". Artículo de divulgación publicado en Madri+d on line (**2006**):

<http://www.madrimasd.org/informacionIDI/analisis/analisis.asp?id=28007>

6. A. Esteban-Cubillo, J.M. Tulliani, C. Pecharromán, J. S. Moya. "IRON-OXIDE NANOPARTICLES SUPPORTED ON SEPIOLITE AS A NOVEL HUMIDITY SENSOR". *J. Eu. Ceramic. Soc.*, **2007**, 27, 1983–1989.

7. C. Pecharromán, A. Esteban-Cubillo, R. Torrecillas, J. S. Moya. "MICRO/NANO COMPOSITES: A SIMPLE AND SAFE WAY TO FABRICATE NANOMATERIALES" *Int. J. Nanotechnology*, artículo aceptado para su publicación.

PATENTE

José S. Moya, Antonio Esteban Cubillo, Carlos Pecharromán, Jean Marc Tulliani, Alfredo Negro, Laura Montanero. “SENSOR DE HUMEDAD BASADO EN NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE HIERRO SOPORTADAS EN SEPIOLITA”.

N. de solicitud: 200501554

Entidad titular: CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS.

ANEXO I

A1.1. PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE PARTÍCULAS EN VÍA HÚMEDA

Los procesos de precipitación de partículas a partir de soluciones homogéneas permiten producir partículas uniformes de distintas composiciones, estructuras, morfologías y tamaños. Así, mediante una síntesis en fase líquida, como es el caso que nos ocupa, se pueden dispersar nanopartículas en una matriz por medio de una precipitación homogénea, conociendo una serie de parámetros como son el comportamiento de las sales metálicas empleadas como reactivos, las interacciones de las partículas con la matriz elegida o las concentraciones de dichas sales y la temperatura. A partir del modelo clásico de LaMer¹ se puede explicar la formación de partículas uniformes (*Fig. A1.1*).

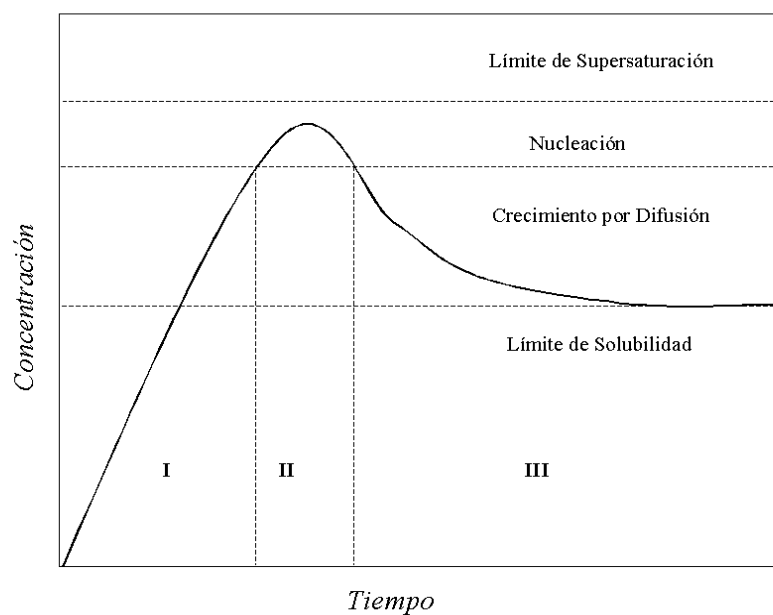


Figura A1.1. Proceso de precipitación de partículas.

En este modelo se representan las etapas que tienen lugar en la formación de las nanopartículas en función del tiempo. El proceso puede dividirse en tres etapas: I disolución, II nucleación y III crecimiento.

En la primera etapa tiene lugar la disolución de las sales en función de la concentración. Si esta concentración aumenta hasta un valor crítico de supersaturación,

comienza la etapa de nucleación de pequeños núcleos (etapa II) debido a la formación de una fase más estable que las especies metálicas en disolución y, por tanto, se produce una disminución de la concentración en la solución. Esta concentración crítica representa un estado limitante de supersaturación. Si el sistema se encuentra todavía supersaturado, los núcleos formados crecen uniformemente dando lugar a partículas coloidales monodispersas. Este proceso de crecimiento tiene lugar mediante la difusión de las especies metálicas sobre la superficie de los núcleos, en un estado termodinámicamente inestable, hasta que la concentración de metales en disolución disminuye alcanzando un valor mínimo de solubilidad. La concentración de especies metálicas disueltas en la región III, representa el equilibrio entre las especies metálicas presentes en la disolución y la difusión de estas hacia los núcleos. Por lo tanto, teniendo en cuenta este equilibrio, se puede controlar el crecimiento de las partículas. El tamaño final de los núcleos depende de tres variables: el número de núcleos presentes, la cantidad total de especies disueltas que difunden hacia los núcleos y el coeficiente de difusión de las especies metálicas en el medio.

Por otro lado, si la concentración inicial de especies disueltas excede la concentración correspondiente a la supersaturación, los núcleos formados crecen continuamente. Por lo tanto, su crecimiento resulta heterogéneo y polidisperso. Esto fuerza a trabajar en regímenes de alta dilución, con lo que el rendimiento disminuye.

La composición química y la morfología de las partículas que se quieren obtener dependen no sólo de la concentración de las especies disueltas, sino también de una serie de parámetros tales como el pH, la temperatura, los aniones presentes en la disolución, etc., de modo que variándolos ligeramente se puede alterar la naturaleza de los precipitados obtenidos. Partículas uniformes de una composición química, morfología y estructura determinada, se obtienen normalmente por precipitación bajo un rango restringido de condiciones y son fuertemente dependientes de la presencia de ciertos aniones.

Aunque el modelo de LaMer es el más empleado para describir los procesos de obtención de nanopartículas monodispersas, debe ser completado, ya que se ha visto la necesidad de considerar la nucleación y los estados de crecimiento de las partículas desde un punto de vista físico y químico, debido a que difieren en cada uno de los casos. Por ello, lo que se cree es que las partículas se forman mediante mecanismos de

agregación a partir de subunidades dando lugar a coloides monodispersos. Las pequeñas partículas tienden a agregarse si su carga superficial es débil o si la fuerza iónica del medio es alta. Por lo tanto, el proceso de nucleación no necesita ser instantáneo como propone el modelo de LaMer y, además, el crecimiento no tendría lugar por difusión sino por la agregación de pequeños precursores de partículas en coloides de distintas morfologías. Esto explica la diversidad de morfologías que se obtienen en función del precursor.

ANEXO II

A2.1 MATERIALES MAGNÉTICOS

La mejor manera de introducir los diferentes tipos de comportamientos magnéticos es describir la respuesta de los materiales frente a un campo magnético. Todos los materiales reaccionan frente al campo magnético, pero unos lo hacen con mucha más intensidad que otros. La principal diferencia entre los materiales es que en algunos no hay interacciones colectivas de los momentos magnéticos de los átomos, mientras que en otros materiales, las interacciones entre los momentos atómicos son muy fuertes. Los campos creados por los materiales magnéticos surgen de dos fuentes atómicas: los momentos angulares orbitales y de espín de los electrones, que al estar en movimiento continuo en el material, experimentan fuerzas ante un campo magnético aplicado.

La susceptibilidad es una medida del grado de magnetización de un material (M) en presencia de un campo magnético (H):

$$\chi = \frac{M}{H}$$

Los elementos pueden clasificarse en función de su susceptibilidad a temperatura ambiente (Fig. A2.1).

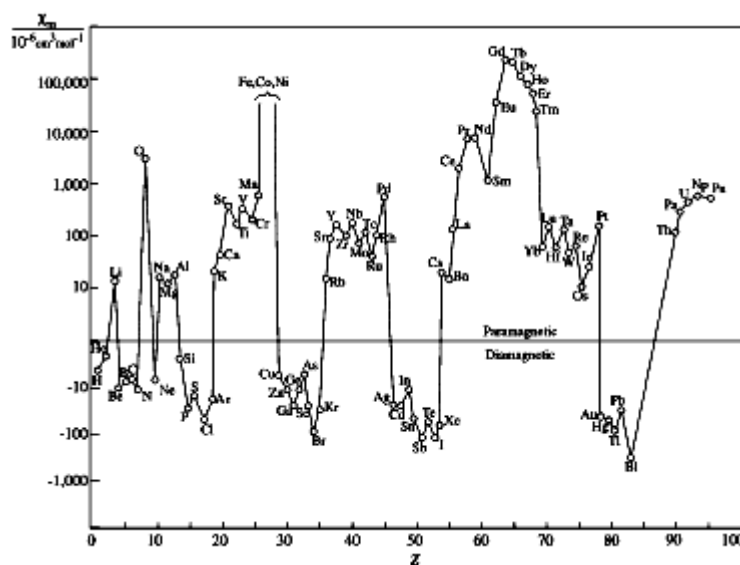


Figura A2.1. Susceptibilidad magnética de los elementos a temperatura

La susceptibilidad magnética es diferente para cada material y es dependiente de la temperatura (excepto para materiales diamagnéticos).

Existen dos grandes grupos, los que no presentan interacciones magnéticas colectivas y no están ordenados magnéticamente (diamagnético y paramagnéticos), y los que presentan un ordenamiento magnético de largo alcance por debajo de una temperatura crítica (ferromagnéticos, ferrimagnéticos y antiferromagnéticos)².

A2.1.2. Diamagnetismo

El diamagnetismo es una forma muy débil de campo magnético que no es permanente y persiste sólo mientras un campo externo está presente. El diamagnetismo es una propiedad fundamental de todos los materiales. Los materiales diamagnéticos tienen una susceptibilidad magnética negativa del orden de -10^{-6} a -10^{-5} , debido a que el momento magnético inducido por el campo externo es antiparalelo. Otro comportamiento característico de estos materiales es que la susceptibilidad es independiente de la temperatura (*Fig. A2.2*).

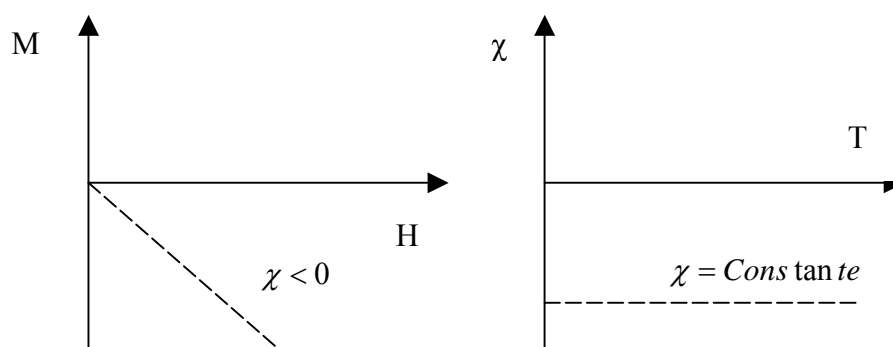


Figura A2.2. Dependencia de la imanación con el campo magnético aplicado y de la susceptibilidad con la temperatura para un material diamagnético.

A2.1.3. Paramagnetismo

Estos materiales presentan átomos o iones con un momento magnético neto debido a la presencia de electrones desapareados. Los materiales paramagnéticos se magnetizan débilmente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado. La susceptibilidad magnética es positiva y pequeña, y la permeabilidad relativa es entonces ligeramente mayor que 1. Las susceptibilidades para los materiales paramagnéticos van

desde los 10^{-5} a 10^{-2} . Sin embargo, debido a que los dipolos no interactúan, se requieren campos magnéticos extremadamente grandes para alinear todos los dipolos. Este efecto es importante solamente a temperaturas elevadas.

La razón de este alineamiento parcial de los momentos magnéticos puede explicarse mediante la ley de Curie:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Donde C es la constante de Curie. El efecto de la temperatura para ordenar al azar los momentos, se opone a la eficacia del campo en el alineamiento de los momentos. Estos materiales son considerados no magnéticos debido a que sólo presentan magnetización en presencia de un campo externo, además la densidad de flujo en estos materiales es prácticamente la misma que en el vacío (Fig. A2.3).

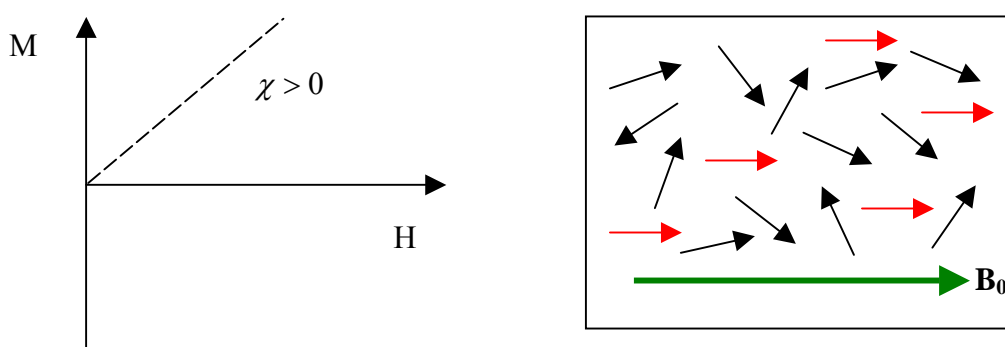


Figura A2.3. Dependencia de la imanación con el campo magnético aplicado y representación de la configuración de los momentos magnéticos para un material paramagnético.

A2.1.4. Ferromagnetismo

Estos materiales poseen un momento magnético permanente en ausencia del campo externo aplicado y manifiestan magnetizaciones permanentes muy grandes. En sólidos, este comportamiento se debe a los niveles de energía incompletos en el nivel 3d (para el hierro, níquel y el cobalto), o bien el nivel 4f (para el gadolinio). En este tipo de materiales, los dipolos permanentes desapareados se alinean con el campo magnético aplicado. Los materiales ferromagnéticos se magnetizan fuertemente en el mismo sentido que el campo magnético aplicado. Resulta así que aparece una fuerza de atracción sobre el cuerpo respecto del campo aplicado. La susceptibilidad magnética es positiva y grande y la permeabilidad relativa es entonces mucho mayor que 1.

Los momentos magnéticos individuales de ciertas regiones de átomos o moléculas denominadas dominios, se mantienen alineados entre sí debido a este fuerte acoplamiento. Los dominios se forman para minimizar la energía magnética entre ellos. Sin embargo, la formación de los dominios magnéticos es energéticamente desfavorable por debajo de un cierto tamaño. Por otro lado, la agitación térmica tiende a desalinear estos dominios. A temperatura ambiente, la energía térmica no es en general suficiente para desmagnetizar un material magnetizado. Sin embargo, por encima de una cierta temperatura, llamada temperatura de Curie (T_C), el material se vuelve paramagnético, debido a que los efectos térmicos de desorden son mayores que los efectos de alineamiento de la interacción magnética entre dominios. Por lo tanto, la magnetización de un material ferromagnético depende de la temperatura:

$$\chi = \frac{C}{T - T_C}$$

Estos materiales presentan dos características principales, una magnetización espontánea y una temperatura de ordenamiento. La magnetización de saturación, M_s , representa la magnetización que resulta cuando todos los dipolos magnéticos en una pieza sólida están mutuamente alineados con el campo externo, también hay una densidad de flujo de saturación B_s (Fig. A2.4). La magnetización de saturación es igual al producto del momento magnético neto de cada átomo y el número de átomos presentes.

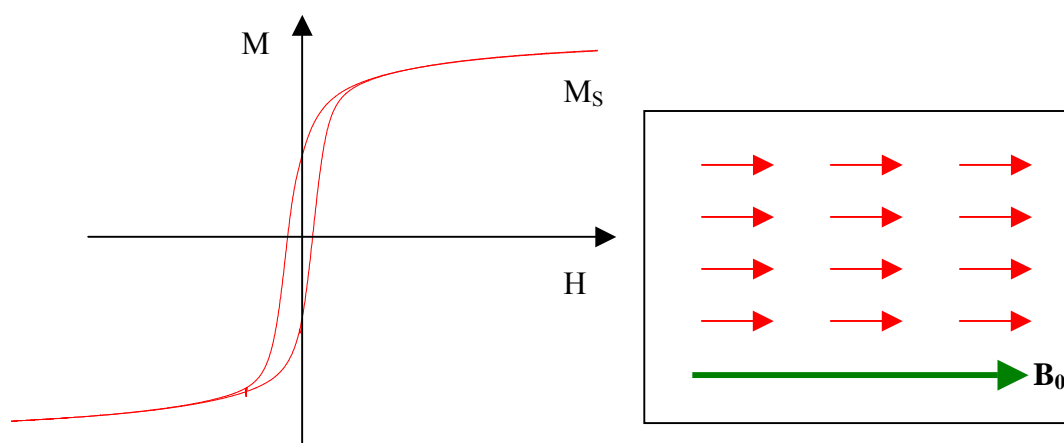


Figura A2.4. Dependencia de la imanación con el campo magnético aplicado y representación de la configuración de los momentos magnéticos para un material ferromagnético.

A2.1.5. Antiferromagnetismo

Los materiales antiferromagnéticos se caracterizan por tener una susceptibilidad magnética débil del orden de los materiales paramagnéticos. Sin embargo estos materiales presentan un ordenamiento magnético a largo alcance, aunque su magnetización espontánea es nula. Los materiales antiferromagnéticos están compuestos por subredes de átomos cuyos momentos magnéticos se alinean antiparalelamente. Este alineamiento es la causa de la pequeña susceptibilidad magnética (*Fig. A2.5*). La temperatura por encima de la cual el ordenamiento antiferromagnético cesa³, llamada temperatura de Néel (T_N), el material se vuelve paramagnético. Por debajo de la temperatura de Néel, los materiales antiferromagnético tiene una magnetización espontánea ($H=0$) que origina el alineamiento antiparalelo de los momentos.

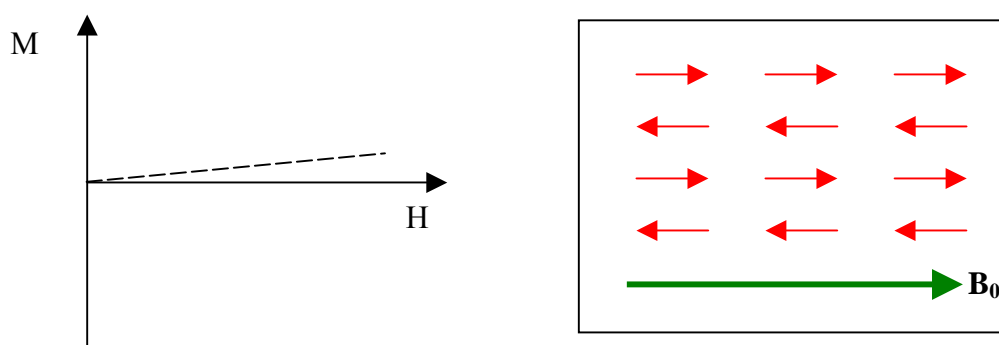


Figura A2.5. Dependencia de la imanación con el campo magnético aplicado y representación de la configuración de los momentos magnéticos para un material antiferromagnético.

A2.1.6. Ferrimagnetismo

Los materiales ferrimagnéticos, al igual que los ferromagnéticos, tienen una magnetización espontánea por debajo de la temperatura de Curie. La magnitud de la susceptibilidad magnética para los materiales ferro y ferrimagnéticos es similar, sin embargo, el alineamiento de los dipolos es muy diferente. Los momentos dipolares magnéticos en este tipo de materiales, se dividen en subredes. Cada subred puede tratarse como un material ferromagnético y la diferencia entre los momentos dipolares magnéticos de las subredes da lugar a la magnetización neta que presentan estos materiales. La diferencia con respecto a los materiales antiferromagnéticos es que en este caso, la magnitud o el número de momentos es diferente (*Fig. A2.6*).

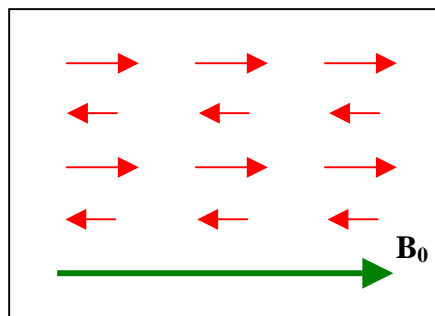


Figura A2.6. Representación de la configuración de los momentos magnéticos para un material ferrimagnético.

A2.1.7. Superparamagnetismo

Los materiales superparamagnéticos son partículas monodominio que se comportan como los materiales ferromagnéticos por debajo de la temperatura de Curie, debido a que poseen grandes susceptibilidades, están saturados en campos magnéticos moderados y muestran remanencia y coercitividad^{4,5}. Por encima de la temperatura de Curie, los materiales superparamagnéticos no muestran ciclos de histéresis. Las partículas superparamagnéticas se magnetizan a lo largo de su eje fácil mientras que la energía térmica no sea lo suficientemente grande como para superar la barrera de la energía anisotrópica, dando lugar al cambio en la orientación de los momentos^{6,7}.

A2.1.8. Anisotropía de canje

La tendencia actual de disminuir el tamaño de las partículas magnéticas para aumentar su área superficial de modo que se puedan almacenar una mayor información, se encuentra con un valor límite para el cual las partículas tienen un comportamiento superparamagnético. Como se ha comentado anteriormente, la energía térmica a temperatura ambiente es suficiente para invertir la imanación de las partículas superparamagnéticas (Fig. A2.7 A)). Una manera de evitar el superparamagnetismo es inducir una anisotropía en la interfase de un material FM-AFM debido a una interacción de intercambio⁸⁻¹⁰ (Fig. A2.7 B)). Este fenómeno tiene lugar a una temperatura por debajo de la Néel y de la de Curie. En estos sistemas el ciclo de histéresis se desplaza con respecto al eje del campo aplicado (H_E) y la coercitividad aumenta en función de la interacción.

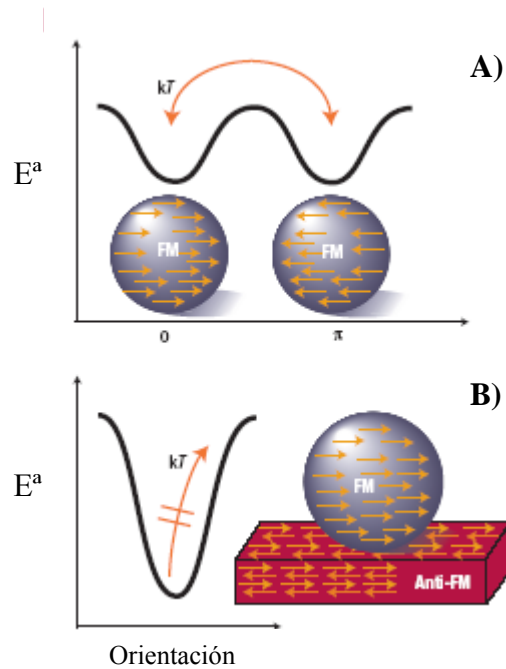


Figura A2.7. Representación de la energía de anisotropía magnética (responsable de mantener la orientación magnética en ciertas direcciones) para pequeñas partículas FM, donde la energía de anisotropía es comparable a la energía térmica (A) y para partículas FM cuando se encuentran cerca de una superficie AFM, cuya interacción proporciona una energía extra (B).

Cuando se aplica un campo magnético en el rango de temperaturas $T_N < T < T_C$, los espines del material FM se alinean en la dirección del campo, mientras que los espines AFM permanecen orientados al azar (Fig. A2.8).

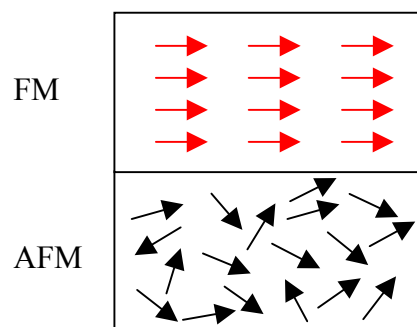


Figura A2.8. Representación de la configuración de los momentos magnéticos de la interfase de la partícula a una temperatura $T_N < T < T_C$.

Sin embargo, a una temperatura $T < T_N$, debido a la interacción en la interfase, los espines del material AFM en la interfase se alinean antiferromagnéticamente con los

espines del material FM (*Fig. A2.9 A*). El resto de los espines del material AFM siguen el orden AFM de modo que no haya un momento magnético neto.

Cuando se invierte el campo magnético, los espines del material FM comienzan a rotar. Si la anisotropía del material AFM es lo suficientemente grande, los espines no rotarán (*Fig. A2.9 B*). Además, la interacción de los espines en la interfase del material FM-AFM, tiende a alinear ferromagnéticamente los espines FM con respecto a los AFM. Los espines AFM ejercen un momento en la interfase sobre los espines FM para mantenerlos ferromagnéticamente en la interfase. El campo necesario para invertir completamente los espines del material FM será mayor si se encuentra en contacto con un material AFM, debido a la necesidad de un campo extra para vencer el torque. Sin embargo, una vez que el campo vuelve a su dirección original (*Fig. A2.9 C*), los espines FM empezarán a rotar a un campo aplicado más pequeño, debido a que la interacción con los espines AFM es en la misma dirección del campo (*Fig. A2.9 D*). El material se comporta como si hubiera un campo extra. Como resultado, el ciclo de histéresis se desplaza en la dirección del campo.

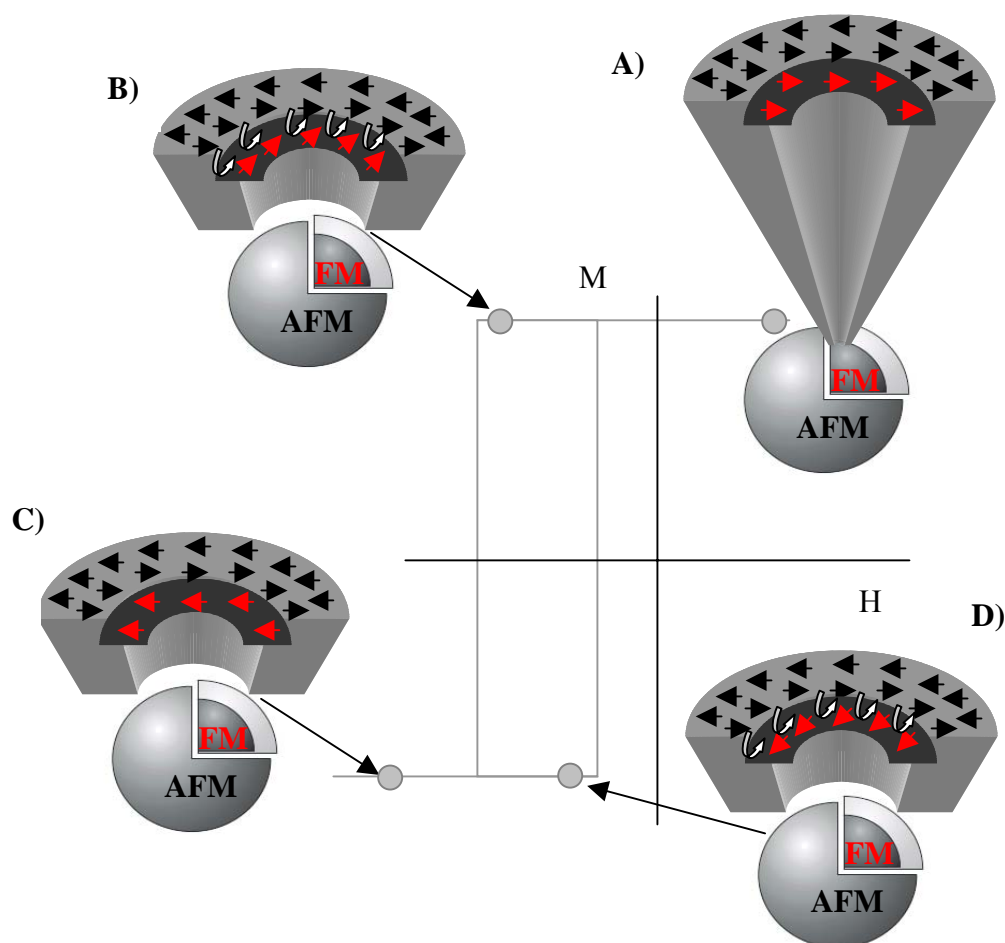


Figura A2.9. Representación esquemática de la configuración de los momentos en la interfase de una partícula con dos comportamientos magnéticos diferentes: Núcleo (FM) – Superficie (AFM), durante el proceso de obtención de un ciclo de histéresis.

ANEXO III

A3.1. PROPIEDADES DE LA SEPIOLITA-ÓXIDO DE HIERRO COMO SENSOR DE HUMEDAD

La demanda de sensores de humedad se ha incrementado notablemente durante la última década¹¹, debido al interés de sus posibles aplicaciones industriales (producción de papel, fibras, materiales electrónicos, fabricación de instrumentos de precisión,...) así como para su uso final en un amplio rango de aplicaciones (tabla. A3.1) que comprende desde sistemas de control en aires acondicionados, en secadoras y deshumidificadores, en hornos microondas o en otros electrodomésticos, para medicina¹² (aparatos para la respiración asistida, esterilizadores, incubadoras), para agricultura (programas de irrigación para ahorrar agua, control del cultivo en invernadero), para sistemas de control de la seguridad y el medioambiente¹³.

Sector Productivo	Etapas de Fabricación	T (°C)	Humedad Relativa (%)
Fabricación de Motores	Cadena de montaje	17 - 25	40 - 55
Agricultura	Abastecimiento de cereales	15 - 20	0 - 45
Cerámicas	Almacenamiento de porcelana	15 - 25	35 - 65
Laboratorios	Análisis físicos y generales	15 - 25	60 - 70
Aplicaciones eléctricas domésticas	Secadoras	80	0 - 40
	Aires acondicionados	5 - 40	40 - 70
Maderera y Afines	Almacén de Maderas	18 - 22	5 - 30
Cementeras	Almacenamiento	15 - 25	50 - 60
	Fraguado	18-38	80 - 98

Tabla A3.1. Ejemplos de condiciones de temperatura y humedad para los diversos sectores productivos.

Las aplicaciones anteriormente comentadas, requieren sensores que puedan operar en un gran rango de humedad relativa (HR), frecuentemente entre el 10 y el 80 %, así como también en un intervalo de temperaturas que se extienda hasta los 300 – 400 °C¹⁴⁻¹⁶. Los principales requisitos para un sensor de humedad son: (a) alta sensibilidad en un gran rango de HR; (b) respuesta rápida; (c) buena reproducibilidad y carencia de fenómenos de histéresis; (d) resistente, de estructura consistente para que tenga una durabilidad adecuada; (e) resistente a la contaminación; (f) el límite de respuesta debe ser dependiente de la temperatura; (g) de estructura simple y de bajo coste.

Algunos sensores están basados en la variación de la conductividad iónica^{17,18} de electrolitos cerámicos (LiCl); otros en polímeros hidrofílicos sensibles a la adsorción de agua o con la propiedad de hincharse y otros se basan en materiales cerámicos y arcillas que cambian su conductividad debido a la fisisorción de moléculas de agua. La conductividad superficial de estos materiales aumenta con el incremento de HR. Entre los materiales conductores de protones, juegan un papel especial los óxidos de hierro Fe₂O₃ y Fe₃O₄, debido a su bajo costo y a la posibilidad que ofrecen de modificar sus propiedades funcionales por medio de un dopado adecuado, o mediante la mezcla de óxidos con distinto estado de oxidación¹⁹⁻²².

Los materiales porosos y aislantes como las cerámicas y las arcillas, presentan conductividad iónica en función de la humedad relativa de la atmósfera. La sensibilidad de estos dispositivos para una humedad relativa determinada, depende de la conductividad intrínseca del material y de su microestructura, tamaño de poro y área superficial. Estos materiales han sido ampliamente investigados como sensores de humedad debido a su estructura de porosidad abierta, la cual tiende a favorecer la adsorción de agua y gases. Las propiedades eléctricas están muy relacionadas con la porosidad y la distribución del tamaño de poro²³.

A3.1.1. Medidas de resistencia

Como se ha mencionado anteriormente, los óxidos de hierro son uno de los principales materiales empleados en la fabricación de sensores de humedad. Por lo tanto, un material compuesto por un silicato muy poroso y estable térmicamente a las temperaturas requeridas (sepiolita), junto con estos óxidos de hierro, presenta unas

excelentes condiciones para ser aplicado como sensor de humedad. Por otro lado, el hecho de que la sepiolita produce una buena respuesta como sensor para una elevada concentración de la humedad relativa (entorno al 80 %) es bien conocido²⁴. Por consiguiente, añadiendo distintas concentraciones de Fe_2O_3 se podría variar el rango de sensibilidad del sensor. Además, las diferentes fases del Fe_2O_3 (hematita y maghemita) influyen en la respuesta del mismo, por lo que se ensayaron dos muestras de sepiolita con hematita y maghemita depositadas sobre su superficie para mejorar la respuesta del sensor, con una concentración de 10 % y 47 % en peso de cada una, preparados a partir del método ya expuesto, pero variando el proceso de deposición del electrodo.

Los sensores de humedad (sepiolita pura y sepiolita con 10 y 47 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) fueron obtenidos mediante prensado uniaxial a 300 MPa del polvo activo incrementar sus propiedades mecánicas y permitir su manipulación (*Fig. A3.1*). Después, se serigrafió en la superficie de la muestra un electrodo de Au, calentando la misma a 520 °C durante 15 min. Se utilizó este electrodo porque interfiere menos que el convencional de Ag/Pd en la medida de la resistencia del sensor frente a la humedad relativa²⁵. A esta temperatura, tal y como se vio en la caracterización a través del análisis termogravimétrico, la sepiolita pierde tanto el agua de coordinación como el agua zeolítica plegando su estructura. Como resultado se obtuvo una reducción de la superficie específica de las muestras S10 y S47 desde los 338 m²/g y 203 m²/g, respectivamente, a temperatura ambiente, hasta los 118 m²/g y 57 m²/g después de calentar a 500 °C durante 2 horas.



Figura A3.1. Sepiolita pura y sepiolita con un 10 y un 47 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, respectivamente, con electrodos de oro integrados.

Para comprobar la eficacia de este sensor se midió la resistencia en función de la humedad relativa en una cámara de humedad controlada variando la humedad relativa entre 5 % y 98 % a una temperatura de 19 y 40 °C (*Fig. A3.2*). Todas las muestras

tuvieron una resistencia menor (< 1 Mohm) que la de una película de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada con NaCl tomada como referencia²⁶ (≈ 6 Mohm).

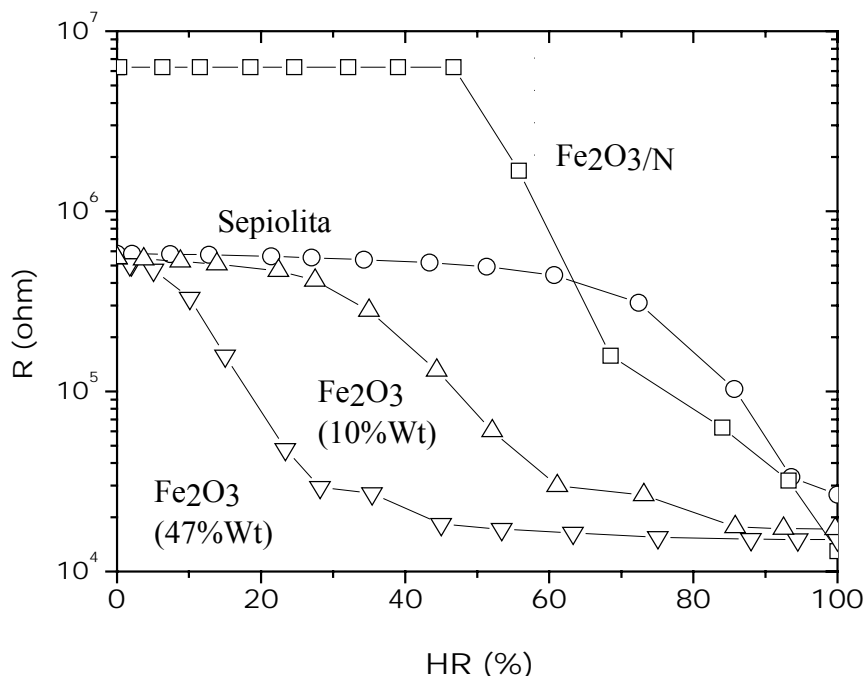


Figura A3.2. Variación de la resistencia en función de la humedad relativa para una muestra de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ dopada con sodio, sepiolita y sepiolita con un 10 y un 47 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$

La resistencia de todas las muestras decrece con el incremento del valor de HR en los rangos: 60-98 % para el caso de la sepiolita pura, 15-70 % para la muestra con un 10 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y 5-40 % para la muestra con un 47 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Estos resultados son muy interesantes porque la condensación de agua en los microporos de la sepiolita está gobernada por la adición de hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) y, por tanto, la respuesta del sensor puede ajustarse variando el contenido de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Los poros de menores dimensiones se encuentran en la muestra con el 47 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (< 1 nm), debido a que las nanopartículas de hematita recubren las fibras de sepiolita, por lo que son los primeros que se llenan por la condensación del agua, conduciendo a variaciones de la impedancia para menores valores de la humedad relativa. En el caso de la muestra con un 10 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, el tamaño de los poros es mayor en número y tamaño (1 nm) como se observa en la figura A3.3.

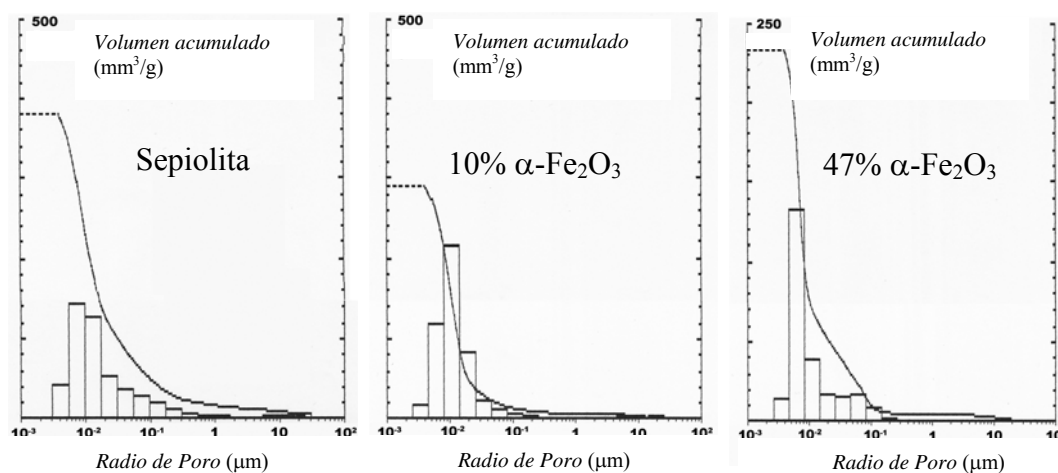


Figura A3.3. Medida de la distribución del tamaño de poro para la sepiolita y la sepiolita con un 10 y un 47 % en peso de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

El hecho de que las partículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ tengan tamaño nanométrico y se encuentren perfectamente monodispersas, juega un papel muy importante en la capacidad de absorción en los sensores de humedad debido a su gran superficie específica. De acuerdo con los resultados anteriores, la sepiolita retiene vapor de agua en aire a valores altos de la humedad relativa y reacciona para grandes cantidades de agua absorbida, mientras que estas variaciones se dan a valores medios o bajos de HR para el caso de las nanopartículas de hematita. En este sentido, una mezcla con diferentes concentraciones de hematita y sepiolita produciría diferentes variaciones de la resistencia y aumentaría el rango de las aplicaciones de la sepiolita como controlador de humedad. Por otro lado, se midió la variación de la resistencia en función de los ciclos alternos de humedad relativa para las muestras anteriores, la respuesta fue tan rápida que en 3 minutos había variado del 0 al 80 % de humedad relativa. Cabe resaltar la ausencia de fenómenos de histéresis en estas medidas así como la reproducibilidad de las mismas.

En el caso de la muestra de sepiolita dopada con $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ no pudo aplicarse el serigrafiado con Au a 520 °C ya que la maghemita transforma espontáneamente a hematita a 350 °C. Por lo tanto, el serigrafiado de las muestras con Au se realizó a temperatura ambiente mediante electrodeposición. Las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (10 % y 47 % en peso) se depositaron en las fibras de la sepiolita de igual modo que las anteriores mediante una débil lixiviación ácida, partiendo de una sal de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,

como se vio en el capítulo 5. Los sensores de humedad fueron obtenidos mediante un prensado uniaxial a 300 MPa de los polvos.

En el caso de las muestras S10 y S47 preparadas a partir de la sal de sulfato, la respuesta del sensor a la humedad es diferente a la preparada desde nitrato (*Fig. A3.4*). En este caso el rango de humedad relativa varía entre el 20 % y el 40 % para la muestra S10 mientras que la muestra S47 presenta una respuesta frente a la humedad relativa en prácticamente todo el rango de HR (0 %-90 %). Además, la respuesta del sensor es más lenta que en el caso del sensor compuesto con las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

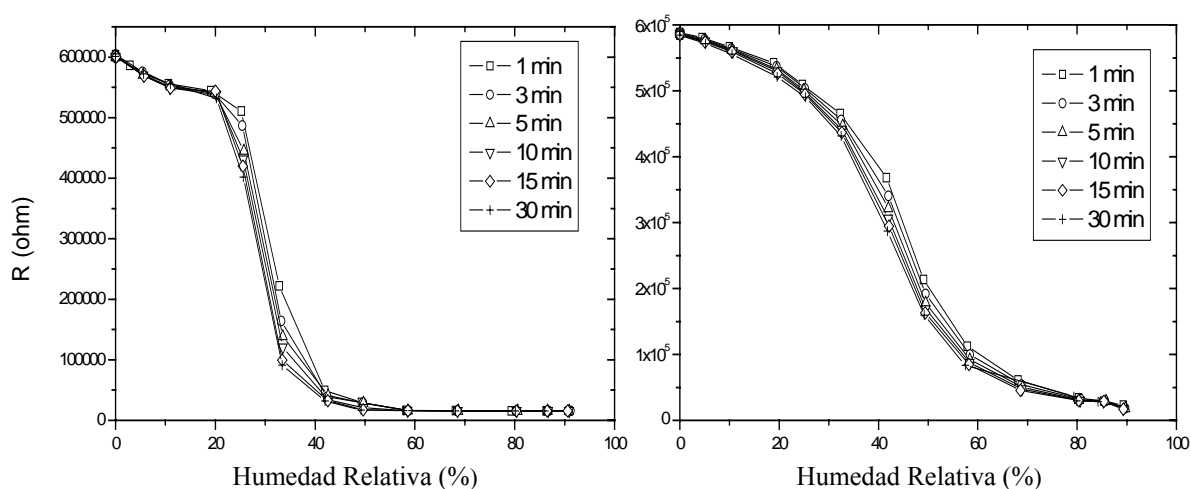


Figura A3.4. Medida de la resistencia en función de la humedad relativa para las muestras de sepiolita y sepiolita con un 10 % y un 47 % en peso de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ con 1, 3, 5, 10, 15 y 30 minutos de mantenimiento.

El tamaño de las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas a partir de sulfato, presentan un tamaño de partícula superior al de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtenidas desde nitrato. Por otro lado, las nanopartículas de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ precipitan sobre la superficie reduciendo el tamaño de los poros e incluso obstruyéndolos, por lo que la cantidad de agua adsorbida, así como el tiempo de respuesta necesario (la fase $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ es peor conductor iónico que la fase $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), es superior al de las nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, localizadas en el exterior y, en menor proporción, en el interior de los canales estructurales de la sepiolita. Por último, cabe destacar que el empleo de la fase gamma del óxido de hierro (III) como sensor de humedad no había sido reportado en la literatura hasta la fecha.

A3.2. SINTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS SEPIOLITA-NANOMETAL MEDIANTE PLASMA ASISTIDO POR UN CAMPO ELÉCTRICO PULSADO (SPS)

Un método para conseguir compactos densos de la muestras de Sepiolita-Nanometal consiste en sinterizar bajo presión asistida por un impulso eléctrico durante un periodo de tiempo muy reducido a través de la técnica conocida como “*Spark Plasma Sintering*” (SPS). La ventaja principal de esta técnica es que como el tiempo de sinterización es muy corto, no permite crecer mucho a las nanopartículas. Se obtuvieron discos de 12 mm de diámetro y 4 mm de espesor de las muestras de Sepiolita con un 15 % en peso de Au, Ag y Cu reducidas previamente a 500 °C, bajo las siguientes condiciones:

- i) Sepiolita con un 15 % en peso de Au tratadas mediante SPS a 750 durante 5 min y a 815 °C sin tiempo de permanencia y 50 MPa.
- ii) Sepiolita con un 15 % en peso de Ag tratadas mediante SPS a 800 °C durante 3 min y a 850 °C durante 3 min y 50 MPa.
- iii) Sepiolita con un 15 % en peso de Cu tratadas mediante SPS a 800 °C durante 3 min y 50 MPa.

Se obtuvieron láminas delgadas de 15 μm de espesor de las muestras anteriores como se muestra en la figura A3.5.

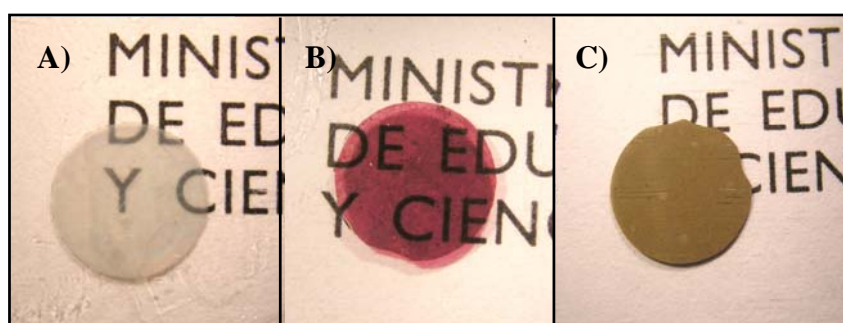


Figura A3.5. Láminas de 15 μm de espesor de las muestras de Sepiolita (A), Sepiolita-Au (B) y Sepiolita-Ag (C).

Debido al intenso color rojo que presenta, se seleccionó la muestra de sepiolita con nanopartículas de Au reducida a 500 °C sinterizada mediante SPS para estudiar sus propiedades ópticas no lineales.

Como se comentó en el apartado 6.2, las propiedades ópticas de los materiales se modifican cuando el tamaño de partícula es mucho más pequeño que el valor de la longitud de onda en el rango de la radiación ultravioleta-visible. De este modo se originan fenómenos de cuantización y de confinamiento eléctrico²⁷, los cuales son responsables de los enormes valores de susceptibilidad no-lineal para nanopartículas metálicas de Ag, Au y Cu a las frecuencias ópticas. Estos materiales presentan un elevado interés en el desarrollo de diferentes aplicaciones o dispositivos en el ámbito de la tecnología de las comunicaciones, entre los que se incluyen los sistemas de conmutación óptica, de regeneración de señal y multiplexado de alta velocidad²⁸. Para ello son necesarios valores altos de la susceptibilidad no-lineal de tercer orden y tiempos de respuesta muy rápidos^{29,30}.

La caracterización no-lineal se realizó mediante la técnica mezclado de cuatro ondas (“four wave mixing”), donde se producen pulsos en el entorno de los 100 fs, sintonizables desde longitudes de onda de 300 nm a 3μ. Para este estudio se escogió como longitud de onda 545 nm, ya que esta es la posición del plasmón de la muestra de sepiolita con nanopartículas de Au como se vio en el apartado 6.1.2.2. Además, para disminuir la potencia de pico del pulso, este se ensanchó haciéndolo atravesar un bloque de 10 cm de vidrio (BK7), por lo que a la entrada del experimento de mezclado de cuatro ondas (DFWM), el pulso tenía 10 ps de duración (*Fig. A3.6*).

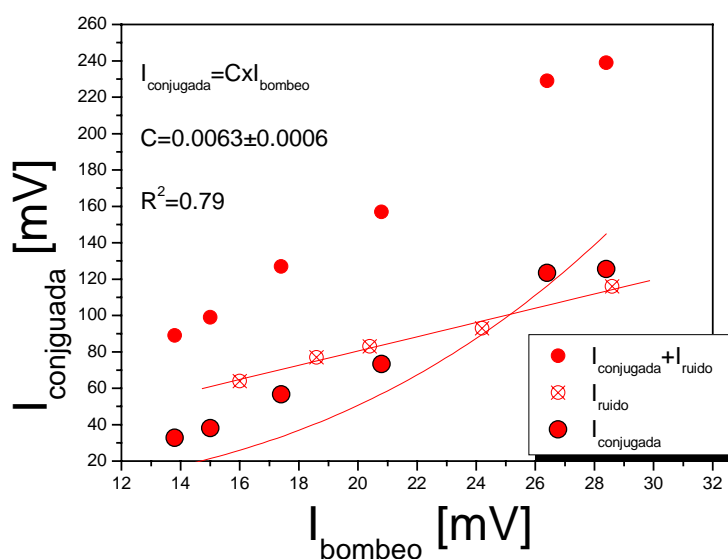


Figura A3.6. Dependencia de la señal conjugada con la intensidad de bombeo para la muestra de sepiolita-Au.

El hecho de tener una χ no lineal indica que las nanopartículas se pueden compactar en materiales densos y permanecer el carácter nanométrico. Este hecho abre un amplio camino para la utilización de estos materiales en el diseño de nuevos dispositivos de óptica no lineal en aplicaciones de gran responsabilidad y valor añadido.

BIBLIOGRAFÍA

- ¹ V.K. Lamer, R.H. Dinegar, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 11, 4847-4854.
- ² B. D. Cullity. *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, California, **1972**.
- ³ L. Néel, *Ann. Physique*, **1948**, 3, 137.
- ⁴ L. Néel, *Ann. Geophys.*, **1949**, 5, 99.
- ⁵ L. Néel, *Compt. Rend.*, **1949**, 228, 664.
- ⁶ E.C. Stoner, E.P. Wohlfarth, *Phil. Trans. Roy. Soc. London*, **1948**, A240, 599.
- ⁷ J. Frenkel, J. Dorfman, *Nature*, **1930**, 126, 274.
- ⁸ J. Nogués, I. K. Schuller, *J. Mag. and Mag. Mat.* **1999**, 192, 203-232.
- ⁹ D. Givord, V. Skumryev, J. Nogués, *J. Magn. Magn. Mater.* **2005**, 294, 111-116.
- ¹⁰ X. Lin, A.S. Murthy, G.C. Hadjipanayis, C. Swann, S.I. Shah, *J. Appl. Physic*, 1994, 76, 6543-6545.
- ¹¹ B. Patissier, *Sensors and Actuators B*, **1999**, 59, 231-234.
- ¹² C. Laville, *Sensors and Actuators B*, **2001**, 76, 304-309.
- ¹³ M.J. Cunningham, *Building and Environmet*, **1999**, 34, 349-352.
- ¹⁴ X. Guo, Ceramic sensors and their applications, *Piezoelectric and Acoustoptic* **1993**, 15, 48-59.
- ¹⁵ H. Arai, T. Seiyama, Humidity sensors cap.20, p.981-1012, in *Sensors - A comprehensive survey*», W. Gopel, J. Hesse, J.N. Zemel Eds., VCH Publ., Weinheim (Germany, **1992**)
- ¹⁶ B.M. Kulwicki, Humidity sensors, *J.Am.Ceram.Soc.* **1991**, 74, 697-708.
- ¹⁷ M. Greenblatt, S. Feng, Proton conducting solid electrolytes for high temperature humidity sensing, *Materials Research Society Symp*, **1993**, Proc. 293, p. 283-294.
- ¹⁸ J.H. Park, S.J. Park, *J. Mater. Sci.*, **1994**, 5, 300-304.
- ¹⁹ E. McCafferty, A.C. Zettlemoyer, *Discuss. Faraday Soc.* **1971**, 239-255.

- ²⁰ G. Neri, A. Bonavita, S. Galvagno, C. Pace, S. Patané, A. Arena, *Sensors and Actuators B*, **2001**, 73, 89-94.
- ²¹ G. Neri, A. Bonavita, C. Milone, A. Pistone, S. Galvagno, *Sensors and Actuators B*, **2003**, 92, 326-330.
- ²² L. Montanaro, A. Negro, IMIT SpA., Humidity sensor, deposited on September **2001**, 13,n° MI 2001 A 00 1910.
- ²³ M. Pelino, C. Cantalini, H.T. Sun, M. Faccio. *Sensor and Actuators B*, **1998**, 46, 186-193.
- ²⁴ J.C. González, M. Molina-Sabio, F. Rodríguez-Reinoso, *App. Clay Sci.*, **2001**, 20, 111-118.
- ²⁵ W. Qu, *Solid State Ionics* **1996**, 83, 257-262.
- ²⁶ J.M. Tulliani, P. Bonville. *Ceramics International*. **2005**, 31, 507-514.
- ²⁷ C. Flytzanis, F. Hache, M.C. Kellin, D. Ricard, Ph. Roussignol, "Nonlinear Optics in Composite Materials", *Prog. Optics*, **1991**, 29, 322.
- ²⁸ D. Cotter, R.J. Manning, K.J. Blow, A.D. Ellis, A.E. Kelly D. Nasset, D. Phillips, A.J. Poustie, D.C. Rogers, *Science*, **1999**, 286, 1523-1528.
- ²⁹ R del Coso, J. Requejo-Isidro, J. Solis, S. Gonzalo, C.N. Afonso, *J. Appl. Phys. A Mater.*, **2004**, 95, 2755-2762.
- ³⁰ J. Olivares, J. Requejo-Isidro, R del Coso, R. de Nalda, J. Solis, C.N. Afonso, A.L. Stepanov, D. Hole, P.D. Townsend, A. Naudon, *J. Appl. Phys.*, **2001**, 90, 1064-1066.